

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Paul BONNY

Ingénieur-Chimiste I.C.I.

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude
de la fraction la plus soluble du brai de houille**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Mars 1964, devant la Commission d'Examen

MM. R. PÂRIS	Président
J. CHOPIN	} Membres du Jury
J.-C. MERLIN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Paul BONNY

Ingénieur-Chimiste I.C.I.

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude
de la fraction la plus soluble du brai de houille**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Mars 1964, devant la Commission d'Examen

MM. R. PÂRIS	Président
J. CHOPIN	} Membres du Jury
J.-C. MERLIN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillleton, 42

1964

UNIVERSITE de LYON.

FACULTE des SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire

MM. COHEN-ADAD
DAVID Louis
CHANEL
MAURY
DEPRAZ
GAUTHIER Jean

Chimie
Géologie générale
Psychophysiologie
Méthodes Mathématiques de la Physique
Physique nucléaire
Chimie

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME
FERON
LAFORGUE
LEGAY
UZAN
CHENEVOY
GINET
ASCH
MICHEL Pierre
DUCET

Physique
Mathématiques
Physique
Zoologie expérimentale S. P. C. N.
Physique S. P. C. N.
Géologie appliquée
Zoologie
Physique
Minéralogie
Biologie végétale

Maîtres de Conférences.

Mle MAITROT
Mme ERICSON
MM. GEVIN
PONASSE
d'INCAN
MARTEL
LEFEBVRE
PERNET
CHERY
BERGEON
Mle GAUTHERON
MM. MATHIEU
ERBEIA
DESCOTES
PICARD Philippe
LEMOIGNE
DEMARCO
MICHEL Georges
LEBRETON
DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS Louis
PICARD Claude
SCHMITT Roger

Physique
Physique générale
Géologie générale
Mathématiques
Physique
Mécanique
Mathématiques
Mathématiques
Physique
Physique C. S. U.
Chimie biologique
Mécanique des Fluides
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique
Géologie générale
Biochimie
Biologie végétale
Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Mathématiques
Physique M. P. C.

Maître de Conférences-adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif.

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX.

A MA MERE

A MA FEMME

A MES ENFANTS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0024

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René A. PÂRIS.

- - - - - O - - - - -

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
FRACTION LA PLUS SOLUBLE DU
BRAI DE HOUILLE.



INTRODUCTION.

L'une des plus grandes réussites de la Chimie Moderne a été l'obtention par distillation ou par synthèse à partir du goudron de houille, d'innombrables dérivés chimiques de tous aspects, toutes compositions, toutes destinations.

Or, la distillation complète du goudron fournit un résidu qui représente généralement plus de la moitié de la quantité mise en œuvre, et ce résidu se nomme le brai.

Il est bien évident que ce terme général de brai correspond à toute une gamme de produits qui peuvent être très notablement différents les uns des autres suivant l'origine des matières premières dont ils proviennent et les traitements successifs qu'elles ont subis avant de donner cet ultime résidu de distillation. Sans doute peut-on supposer qu'il existe dans les différents brais un certain nombre de composés chimiques de base qui se retrouvent au moins qualitativement dans tous, mais il n'en est pas moins presque certain, que la gamme des autres constituants doit être extrêmement étendue pour les différentes sortes de brais obtenus industriellement.

Les utilisations industrielles des brais sont déjà nombreuses : agglomération des fines de houille, goudron pour routes reconstitué, peintures, fabrication des électrodes notamment pour l'électrolyse de l'aluminium etc. mais peut-être pourrait-on entrevoir de nouveaux débouchés, si l'on en connaissait avec précision les constituants ou tout au moins pourrait-on améliorer considérablement les utilisations actuelles. Pour ne citer qu'un exemple, la préparation électrolytique de l'aluminium met en œuvre environ 500 à 550 grammes de pâte carbonée par kilog d'aluminium, pâte carbonée constituée par 70 % de coke et 30 % de brai alors que théoriquement cette consommation est de 333 grammes de carbone au kilog. Il est certain qu'une connaissance approfondie des brais utilisés dans cette fabrication permettrait d'améliorer notablement cette consommation de carbone, sans doute également le rendement de l'électrolyse et par conséquent le prix de revient de l'aluminium obtenu.

De nombreux chercheurs se sont attachés à extraire par distillation ou par d'autres procédés certains constituants des brais notamment des carbures aromatiques mais jamais, semble-t-il, une étude systématique de l'ensemble des constituants, l'analyse proprement dite d'un brai, n'a été poussée à fond.

C'est une partie de cette analyse que nous avons essayé d'entreprendre sans nous dissimuler la complexité d'un tel problème puisque le goudron, qui est la matière première du brai, contient déjà lui-même plusieurs centaines de constituants. Nous avons limité notre étude à une fraction correspondant aux constituants les plus solubles et au dixième environ du poids de brai mis en œuvre. Les résultats de ce travail seront exposés de la façon suivante :

Dans un premier chapitre, nous dresserons sommairement le bilan des travaux déjà entrepris sur les brais en vue de caractériser les espèces chimiques qu'il contient. Le deuxième chapitre servira à décrire notre mode de dissolution du brai et la façon dont nous avons préparé une solution de concentration convenable pour l'analyse chromatographique.

Le troisième chapitre sera consacré à la description de nos méthodes de séparation jusqu'à l'obtention de composés cristallisés purs.

Le quatrième chapitre relatera les méthodes utilisées pour l'identification des espèces chimiques obtenues précédemment.

Enfin, dans un cinquième et dernier chapitre, nous donnerons les résultats de ces travaux d'identification et les conclusions qu'on peut tirer de l'ensemble de ce travail.

Nos recherches ont été effectuées dans les Laboratoires de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lyon et de Chimie Industrielle de la Faculté Libre des Sciences de Lyon, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur René PÂRIS. Nous sommes très heureux de pouvoir lui exprimer ici notre profonde reconnaissance pour tous les conseils qu'il nous a donnés et l'attention constante qu'il n'a cessé de porter à notre travail.

C'est grâce à l'appui financier de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine que ces recherches ont pu être entreprises et poursuivies pendant trois ans. Aussi nos remerciements s'adressent également à la Direction du Service Général des Recherches de cette Société et tout particulièrement à Monsieur LONG pour le vif intérêt qu'il a porté à nos travaux.

CHAPITRE I.

BILAN DES RECHERCHES ANTERIEURES EFFECTUEES

SUR LES BRAIS.

De nombreux chercheurs se sont attachés, surtout au cours des vingt dernières années, à étudier, par des moyens assez différents, ce matériau extrêmement complexe qu'est le brai dont la relative abondance pourrait constituer une matière première intéressante.

Certaines recherches sont orientées vers la structure interne du brai et par là même assez limitées car la complexité du mélange étudié ne permet pas de pousser très loin ce genre d'observations. Au contraire, les recherches effectuées pour essayer d'extraire à l'aide de différents solvants des familles de produits contenus dans le brai ont été plus nombreuses. Elles ont permis de dresser une liste assez complète des solvants du brai, le pouvoir solvant étant en relation directe avec la tension superficielle du solvant. D'autre part, l'action successive de plusieurs solvants convenablement choisis permet de "découper" le brai en différentes fractions, plus ou moins arbitraires d'ailleurs, mais qui peuvent servir éventuellement à classer plusieurs brais ou à s'assurer de la constance des propriétés de ce produit dans le temps.

Enfin, une autre catégorie de chercheurs dont nous citerons les principaux, se sont efforcés de séparer, à partir de fractions du brai déjà très simples, des individualités chimiques pures, le plus souvent d'ailleurs des carbures cycliques.

I - RECHERCHES SUR LA STRUCTURE DU BRAI.

Simek, Ludmilla et Helm (1) ont étudié la fraction du brai insoluble dans le benzène. Ils traitent cet insoluble par l'huile anthracénique ce qui donne une solution et un nouvel insoluble. L'examen du spectre de diffraction aux rayons X de ces deux fractions montre qu'elles ont une structure cristalline. On serait en présence de systèmes mésomorphiques. De plus, il n'y aurait pas de différence essentielle entre ces deux fractions, pas plus qu'entre les fractions provenant de différents brais.

De même Sack et Trillat (2) et Sach (3) font l'étude comparée aux rayons X de "carbon black" et d'une fraction de brai obtenue par électrophorèse d'une solution nitrobenzénique. Ils en déduisent que les structures des deux substances ont une analogie certaine.

D'autres auteurs comme Blayden, Gibson et Riley (4), ou comme Foncins (5) ont également travaillé sur la diffraction aux rayons X de la houille et du brai. Les recherches sur la structure colloïdale du brai de houille ont été l'objet de nombreux travaux parmi lesquels nous citerons ceux de Nellensteyn (6), Dickinson (7) et Badenhorst et Perold (8).

II - EXTRACTION PAR LES SOLVANTS DES COMPOSES DU BRAI.

Martinenghi (9) établit, il y a déjà une vingtaine d'années, une méthode de classification des asphaltes, bitumes et brais basée sur le fractionnement à l'aide de divers solvants.

Forsch (10) met en évidence un certain parallélisme entre le pouvoir solvant vis-à-vis du brai et la tension superficielle du solvant considéré. Les bons solvants du brai sont les solvants aromatiques qu'on peut d'ailleurs subdiviser en solvants faiblement ou fortement aromatiques. Seuls les solvants fortement aromatiques suivent vraiment le parallélisme indiqué. Shtandel (11) donne une méthode d'extraction des bases pyridiniques contenues dans le brai.

Bruckner et Huber (12) séparent les constituants du brai en trois groupes suivant leurs solubilités respectives dans le benzène et la pyridine.

Mallison (13), (14) et (15) établit une méthode de fractionnement des brais à l'aide de solvants sélectifs ainsi que Hughes (16) et de nombreux autres auteurs (17), (18), (19), (20), (21) et (22), les solvants les plus couramment utilisés étant l'éther de pétrole, l'alcool éthylique, le benzène et la pyridine.

Parmi les utilisateurs du brai, comme liant, dans l'Industrie des électrodes notamment, nombreux sont ceux qui ont essayé de le caractériser par ses solubilités relatives dans quelques solvants usuels. Chaque utilisateur, ou presque, a ainsi mis au point une série de tests qui lui permet au moins de vérifier la constance approximative du produit provenant d'un fournisseur donné, dans des conditions de fabrication données.

A titre d'exemple, le test Wheeler inspiré des méthodes de classification de houilles, comprend une première extraction du brai à la pyridine donnant l'insoluble α et le soluté 1. Le soluté 1 traité au chloroforme donne un nouvel insoluble β et le soluté 2. Ce dernier enfin, traité à l'éther de pétrole donne l'insoluble γ_{2+3+4} et le soluté γ_1 . L'expérience permet de fixer les valeurs approximatives de ces différentes fractions, en pourcentage, correspondant à une qualité suffisante du liant.

III - INDIVIDUALITES CHIMIQUES ISOLEES DU BRAI.

A partir de la fraction du brai bouillant au-dessus de 440°C . Cook, Hewett et Hieger (23) isolèrent dès 1933 un certain nombre de carbures. Ils combinèrent l'action des solvants à la cristallisation fractionnée en conjonction avec la précipitation fractionnée des picrates. C'est ainsi, qu'ils isolèrent les 1-2 et 3-4 benzopyrènes, le 1-2 benzanthracène et le pérylène.

Les mêmes chercheurs appliquèrent la technique de fusion alcaline de Weissgerber à la fraction du brai bouillant vers 400°C , ce qui leur permit d'isoler les 1-2 et 2-3 benzofluorènes.

L'année suivante Winterstein (24) et Winterstein et Schön (25) appliquèrent pour la première fois l'analyse chromatographique à la fraction du goudron de houille la plus lourde et cette technique, nouvelle à l'époque, leur permit d'isoler le naphtacène, le carbazole, le benzonaphtacène, le pérylène etc ... Parmi les chercheurs qui ont apporté une contribution extrêmement importante à l'étude de la composition chimique du brai il faut citer maintenant Kruber (26) qui, dès 1937, isolait, toujours à partir de la fraction bouillant vers 400°C , les 1-2 et 2-3 benzofluorènes ainsi que le β - β' naphtylène-phénylène oxyde ou brasan. Le même chercheur (27) isolait encore la phénanthridone.

Kruber et Rappen (28) mettaient également en évidence la présence dans le brai de dibenzothionaphtène.

Kruber et Oberkobusch (29) enfin réussissaient il y a quelques années à identifier le 3-4 benzofluoranthène et le 1 oxo -1-2-dihydro-2-azopyrène et plus récemment encore Kruber et Grigoleit (30) identifiaient de nouveaux constituants.

Nous citerons encore les noms des chercheurs suivants :

Karpukhin et Slominski (31) qui isolèrent par distillation le fluoranthène et le pyrène.

Karpukhin et Tsyapkina (32) qui obtinrent le pyrène et le chrysène par le même procédé.

Wieland et Müller (33) utilisèrent à nouveau la chromatographie avec succès après de nombreux traitements du brai par des solvants et de multiples fractionnements préliminaires. Ils isolèrent un certain nombre de carbures colorés ou incolores parmi lesquels il faut citer le coronène, le benzotétraphène et un carbure de formule brute $\text{C}_{32}\text{H}_{18}$ non identifié. C'est

également grâce à la chromatographie que Kikhava (34) réussit à isoler à partir de fractions distillées sous vide un certain nombre de carbures déjà connus.

En outre, il mit en évidence la présence de paraffines contenant de 24 à 32 atomes de carbone.

Cette liste de chercheurs ayant notablement contribué à l'étude de la composition chimique du brai n'est pas limitative et nous n'avons cité que les principaux noms d'autant qu'il est parfois difficile de fixer une frontière définie entre la fraction du goudron de houille la plus lourde et le brai qui en est le prolongement.

IV - CONCLUSIONS.

Nous venons d'essayer brièvement de faire le point des travaux déjà effectués sur le brai, et qui montrent d'une façon certaine, qu'on est en présence d'un matériau extrêmement complexe.

Les chercheurs qui nous ont précédé se sont généralement attachés à isoler d'abord une fraction assez faible par distillation à la pression atmosphérique ou sous pression réduite, puis à faire subir à cette fraction relativement simple divers traitements chimiques destinés à séparer en fin de compte un ou plusieurs composés définis. La critique la plus grave qu'on puisse faire à de telles méthodes réside dans le fait qu'on peut se demander si les composés ainsi obtenus existaient réellement dans le brai initial et s'ils ne sont pas des produits de transformation. Car il est bien évident que le fait de distiller un produit aussi complexe que le brai, même à pression réduite, peut être la source de modifications importantes des produits originaux. De même, les traitements oxydants, le procédé de fusion alcaline, sont susceptibles de transformer considérablement les composés existant dans le brai initial. Une autre critique à émettre vis-à-vis des méthodes précédentes est qu'elles aboutissent généralement à la caractérisation d'une seule espèce chimique ou de quelques-unes seulement, la ou les plus importantes dans la fraction étudiée.

On aboutit de ce fait à une étude très fragmentaire du matériau de départ et cette étude n'est pratiquement que qualitative.

Nous avons abordé cette étude du brai d'une façon beaucoup plus systématique en nous efforçant dès le départ de ne pas modifier sa structure et sa composition. Pour cela, nous avons toujours travaillé à la température ordinaire et le plus possible à l'abri de la lumière et de l'air et c'est justement pour nous soustraire aux critiques précédemment formulées que nous avons été conduit à choisir la chromatographie comme principale méthode d'analyse et de séparation.

La méthode que nous allons décrire est évidemment très longue et fastidieuse puisqu'elle consiste essentiellement en une cascade de chromatographies avec alternance d'adsorbants, mais elle devrait permettre d'isoler à la longue en qualité, et approximativement en quantité, la plupart des constituants du brai.

On est en présence au départ d'un système à n constituants, mélange de corps ayant des solubilités différentes. L'addition d'un solvant à un tel système équivaut à créer un nouveau système à $n + 1$ constituants ce qui modifie complètement, comme nous le verrons plus loin, les solubilités relatives des différents constituants.

C'est ainsi que dans la fraction du brai explorée, nous aurons la surprise d'isoler des constituants solubles dans l'eau alors que le mélange initial ne l'est pratiquement pas, que d'autres constituants solubles dans l'éther à l'intérieur du système initial, s'avèreront très peu solubles dans ce même solvant une fois isolés à l'état pur.

Nous allons donc maintenant décrire d'une façon détaillée notre procédé de dissolution et de fractionnement avant de passer aux méthodes d'identification qui nous ont permis de dresser une première liste des composés isolés du brai comprenant un certain nombre de corps non encore identifiés à notre connaissance.

CHAPITRE II.

PREFRACTIONNEMENT DU BRAI POUR EN ISOLER

LA FRACTION LA PLUS "SOLUBLE"

I. - RECHERCHE DU SOLVANT.

A. - Caractéristiques du brai étudié.

Le brai que nous avons étudié nous avait été fourni par le Gaz de France. Il provenait de la distillation du goudron par le procédé continu à la vapeur d'eau surchauffée : procédé Abder-Halden.

Il avait été obtenu dans les conditions suivantes :

- alimentation de l'appareil Abder-Halden : 5000 kg/heure,
- température de la cornue : 305° C,
- injection de la vapeur : 572 kg/heure,
- température de la vapeur d'eau : 290° C.

Le goudron distillé avait pour origine : 80 % de goudron d'usine à gaz de haute température, mélangé à 20 % de goudron de cokerie. Le brai représentait 50 % de la charge en goudron de l'appareil et son point de ramollissement Kramer-Sarnow était de 73°C.

B. - Essais de dissolution.

D'après les travaux déjà effectués sur les brais et dont nous avons parlé précédemment, il ressortait que pratiquement tous les solvants organiques usuels étaient capables de dissoudre des fractions plus ou moins importantes du brai sans qu'il soit possible apparemment avec les meilleurs d'entre eux comme le toluène, la pyridine ou la quinoléine, de dissoudre la totalité du brai mis en solution.

N'ayant aucune idée exacte du nombre probable de constituants présents dans le brai, bien qu'à priori on puisse supposer que ce nombre soit élevé, nous avons pensé simplifier le problème en essayant de trouver un assez bon solvant du brai dont on pût, si possible, faire varier le pouvoir solvant de manière à obtenir des solutions plus ou moins concentrées et plus ou moins complexes destinées à l'analyse chromatographique.

1. - Essais avec l'alcool éthylique.

A priori l'alcool éthylique présentait de nombreux avantages : miscibilité à l'eau en toutes proportions d'où pouvoir solvant modifiable à volonté ; volatilité relativement grande, d'où récupération aisée par distillation à basse température. Cependant, les essais de dissolution ont montré que l'alcool pur ou aqueux était un mauvais solvant du brai possédant une vitesse de dissolution très faible.

Avec de l'alcool à 96°, en utilisant 10 parties de solvant pour une partie de brai et après 20 heures d'agitation à la température ordinaire, il n'entre en solution que 2 % du brai seulement. Avec de l'alcool à 80 %, la proportion du brai n'est plus que de 0,9 %.

Nous avons alors remplacé l'alcool par de l'alcool sodé susceptible de dissoudre les composés à tendance basique présents dans le brai mais là encore la vitesse de dissolution est très faible et le pourcentage de brai dissous du même ordre de grandeur.

2. - Essais avec l'éther ordinaire.

Les premiers essais ont montré que l'éther était un assez bon solvant du brai si bien que nous avons cherché à diminuer son pouvoir solvant en le saturant d'eau.

Nous avons traité successivement 100 grammes de brai par 500 centimètres cubes d'éther saturé d'eau, en opérant la dissolution par violente agitation à 25°C, température maintenue constante dans un thermos-tat, et en laissant en contact environ 20 heures chaque fois, temps reconnu nécessaire pour une saturation complète du liquide.

Au bout de ce temps, nous évaluons la quantité de brai présente en solution par évaporation du solvant et reprenons le résidu insoluble par la même quantité de solvant soit 500 centimètres cubes et ceci jusqu'à ce que, par nouvelle addition de solvant et agitation, il ne se dissolve plus rien.

Les pourcentages de brai dissous ont été successivement :

Ether I (cinq parties) =	18,8 %
Ether II	9,6
Ether III	4,5
Ether IV	2,1
Ether V	1,4
Ether VI	0,8

soit au total : 40,2 %.

En utilisant 30 parties d'éther saturé d'eau pour une partie de brai, nous arrivions donc à dissoudre sensiblement 40 % du brai à la température de 25° C.

Pour cette opération de dissolution le brai était finement pulvérisé et tamisé, la fraction traitée correspondant à des grains compris entre les tamis 100 et 250 (tamis normalisés Tyler). Ces essais préliminaires avaient été effectués sans grandes précautions mais par la suite, nous avons évité l'action de l'oxygène atmosphérique et de la lumière qui, d'après certains auteurs comme Dickinson et Nicholas (19) peut provoquer des phénomènes photocatalytiques.

II - FRACTIONNEMENT DE L'EXTRAIT ETHERE.

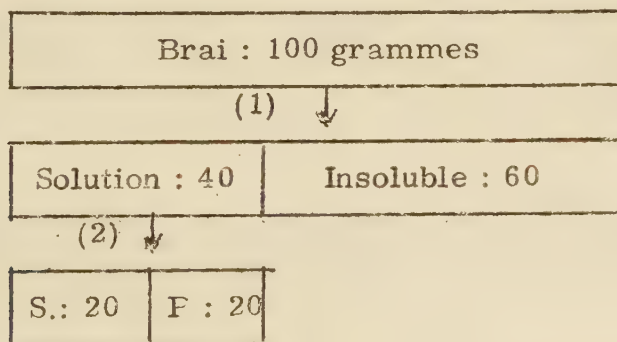
Cet extrait devait avoir une composition très complexe puisqu'il contenait 40 % du brai originel. Aussi, avons nous essayé de le fractionner en deux parties d'importance sensiblement égale en opérant la précipitation partielle des composés dissous.

Nous avons utilisé pour cette précipitation l'alcool éthylique, miscible à l'eau et mauvais solvant du brai, comme on l'a vu précédemment. La solution étherée de départ avait une concentration de 12,5 %. A des fractions connues de cette solution, nous avons ajouté successivement des alcools aqueux de concentrations différentes jusqu'à fin de précipitation. Nous centrifugions ensuite les solutions pour rassembler les précipités, filtrons, et évaluons dans les filtrats les différentes proportions de solutés.

Avec l'alcool à 96 % la quantité de précipité était de 27 %, elle était de 51 % avec l'alcool à 85 % et de 76 % avec l'alcool à 70 %.

En ajoutant donc jusqu'à fin de précipitation de l'alcool aqueux à 85 % à une solution étherée de brai, on obtenait un précipité P correspondant à 20 % du brai traité initialement, soluble dans l'éther, mais insoluble dans le mélange éther-alcool-eau et une solution S correspondant également à 20 % du brai, soluble dans le mélange de ces trois solvants.

Le schéma ci-dessous illustre ce fractionnement :



(1) Dissolution dans l'éther saturé d'eau (30 parties)

(2) Addition d'alcool 85 %.

C'est finalement cette solution S ainsi définie que nous avons étudiée, encore que, devant la complexité du fractionnement nous ayons été obligé de nous restreindre à la moitié environ de cette fraction, toujours la plus soluble, et qui devrait avoir un air de parenté avec les fractions du goudron de houille les moins volatiles.

III - PREPARATION DE LA SOLUTION S.

Pour préparer la fraction S définie précédemment, nous avons pris quelques précautions élémentaires pour éviter une oxydation trop grande du produit analysé lors des opérations d'agitation, précipitation et filtration.

C'est ainsi que nous avons utilisé à diverses reprises une caisse à parois vitrées possédant sur les parois latérales des gants de caoutchouc fixés à la caisse par des soufflets permettant de manipuler à l'intérieur. La caisse était munie d'une ouverture obstruée par un robinet permettant d'y faire passer un courant d'azote et par là de travailler en atmosphère contrôlée. C'est dans cette caisse que nous avons procédé au broyage du brai et à son tamisage en utilisant comme source d'éclairage une lampe jaune de faible intensité. Nous avons mis en solution 100 grammes de brai dans 3 litres d'éther saturé d'eau en utilisant pour cette dissolution un flacon à tubulure latérale. Au bout d'environ 100 heures d'agitation à température constante de 25° C, nous avons procédé à la filtration de l'insoluble de la façon suivante :

Nous avons préalablement équipé un flacon à vide d'un entonnoir en porcelaine poreuse muni d'un bouchon percé d'un trou égal au diamètre du goulot du flacon ayant servi à la dissolution. Nous le retournions alors en faisant arriver un léger courant d'azote par la tubulure supérieure, et en aspirant légèrement au vide par la tubulure inférieure. Nous avons ensuite concentré la solution étherée par distillation sous pression légèrement réduite, à la température ordinaire, de manière à obtenir une solution à 12,5 % soit 320 cm³ de solution.

Pour opérer la précipitation partielle, nous avons travaillé dans la caisse décrite ci-dessus, en atmosphère d'azote, filtré et recueilli la solution S. En opérant de la sorte la filtration est d'ailleurs beaucoup plus facile qu'à l'air où le précipité se résinifie très vite.

Ce précipité est d'abord jaune, puis vire au brun et résinifie tandis que la solution éthéro-alcoolique est rouge foncé à brun. Il faut 300 cm³ d'alcool pour obtenir une précipitation totale.

CHAPITRE III.

ANALYSE D'UNE PARTIE DE LA SOLUTION S.

I - PRINCIPE DE LA METHODE DE SEPARATION.

Notre méthode de séparation des constituants du brai était basée essentiellement sur la chromatographie, méthode d'analyse utilisant les différences d'adsorption des composés chimiques sur un support donné pour les désorber ensuite graduellement et sélectivement à l'aide d'éluants choisis.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les raisons qui nous ont conduit à utiliser cette méthode étaient d'une part la nécessité d'opérer à la température ordinaire pour ne pas risquer de dégrader le mélange étudié et d'autre part, l'extrême complexité de ce mélange, même après un "découpage" à l'aide d'un solvant médiocre.

Les premières fractions obtenues par chromatographie à partir de la solution S étaient évidemment encore complexes et formées de groupes de constituants ayant des pouvoirs d'adsorption voisins, mais en réitérant l'opération sur chaque nouvelle fraction, nous sommes parvenu à obtenir des produits purs, constituants de la fraction initiale.

Devant la complexité de ce fractionnement, nous avons dû nous borner à l'étude de la fraction qui a été désignée $(A_1 S_1)_a$ S_1 et qui représentait sensiblement 10 % du brai traité initialement soit 10 grammes.

Les résultats obtenus ont été groupés dans cinq tableaux que nous commenterons par la suite.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Avant de donner les résultats détaillés de nos essais de séparation, il est bon de définir une fois pour toutes, certains produits qui reviendront sans cesse en question au cours de la succession des analyses chromatographiques.

A. - Adsorbants.

Alumine. - Nous avons utilisé l'alumine de la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, alumine calibrée 150-200 "pour chromatographie".

Silice. - La silice utilisée a été préparée à partir de gel de silice commercial en gros grains que nous avons broyé et tamisé en gardant les grains compris entre les tamis 150 et 200. Pour récupérer les adsorbants après chromatographie, nous les traitons à l'acide nitrique pour oxyder les traces de matières organiques encore retenues, lavons jusqu'à neutralité complète et séchons à 300° C environ pendant 24 heures.

Sucre. - Nous avons utilisé également cet adsorbant faible quand nous étions en présence de produits ayant un fort pouvoir d'adsorption et difficiles à désorber à partir de l'alumine et de la silice. Nous l'avons préparé à partir du sucre en poudre du commerce de la même façon que la silice.

B. - Solvants et éluants.

Les solvants et éluants utilisés étaient des produits commerciaux que nous réutilisions successivement après distillation sous pression réduite des éluats.

C. - Colonnes chromatographiques.

Les colonnes que nous avons utilisées pour les différentes chromatographies étaient des colonnes en verre dont le volume était fonction de la quantité de solution à traiter. C'est ainsi que pour les premières chromatographies où l'on opérait sur 20 grammes de produit en solution, la colonne utilisée avait une hauteur de 1,5 mètre et 7 centimètres de diamètre. La hauteur de la colonne était égale généralement à dix ou vingt fois le diamètre comme le préconise Gordon O'Donnel (35). Au cours des premières chromatographies, nous avons travaillé sous atmosphère d'azote, le sommet de la colonne étant muni d'un bouchon équipé d'un entonnoir à robinet pour l'addition des éluants et d'un tube d'arrivée d'azote.

D. - Remplissage des colonnes.

Nous utilisons toujours la "méthode humide" qui nous a donné les résultats les meilleurs et qui consistait à mélanger intimement l'adsorbant au solvant initial, dans un récipient et à verser le tout dans la colonne, ce qui donnait un remplissage régulier. Une variante consistait à remplir la colonne de solvant et à y verser l'adsorbant qui se déposait aussi régulièrement.

E. - Chromatographie liquide.

Les solutions soumises à la chromatographie avaient des concentrations variables de 1 à 5 %, jamais davantage, pour éviter les risques de précipitation quand les concentrations locales étaient trop élevées.

Nous avons utilisé fréquemment la méthode du chromatogramme liquide qui permettait de recueillir successivement à l'aide de solvants de pouvoir éluant croissant les différentes fractions adsorbées en contrôlant l'élution à l'aide de la fluorescence dans l'ultra-violet ou de la coloration naturelle des diverses bandes.

Dans le cas des produits incolores dont les solutions n'étaient pas fluorescentes, on éluait en faisant passer suffisamment de solvant pour tout entraîner et en contrôlant par un essai d'évaporation.

La méthode qui consistait à adsorber la totalité d'une fraction au sommet de la colonne et à la désorber partiellement et progressivement avec une série de solvants de pouvoir éluant croissant, nous a donné d'excellents résultats et conduit assez rapidement à des fractions simples bien que certains composés puissent se retrouver dans des fractions voisines.

III - FRACTIONNEMENTS SUCCESSIFS.

Pour simplifier la présentation de nos résultats nous les avons groupés dans un ensemble de tableaux correspondant à un découpage arbitraire de nos séries de chromatographies.

A. - Premier fractionnement. (cf. Tableau n° 1.)

Le tableau 1 montre comment nous avons procédé pour dégrossir le problème.

Une première chromatographie sur alumine de la solution S nous a permis d'éluer à l'acétone trois fractions appelées A_1 , A_2 et A_3 .

A_1 représentait 15,6 grammes de composés en solution, A_2 3,4 grammes et A_3 0,6 gramme.

Nous reprenions alors chacune de ces fractions et lui faisons subir une deuxième chromatographie sur silice pour modifier les conditions d'adsorption d'où un nouveau fractionnement opéré à l'aide d'acétone seulement.

Les dénominations choisies pour repérer ces différentes fractions indiquent leur provenance ainsi que les opérations chromatographiques déjà subies. C'est ainsi que A_1S_1 désigne une fraction ayant subi deux chromatographies, l'une sur alumine où elle a été éluée en tête, l'autre sur silice où elle a été éluée en tête également etc...

C'est uniquement cette fraction représentant 13,2 grammes du brai initial que nous étudierons en partie par la suite, fraction la moins fortement adsorbée et la plus riche en poids.

Plusieurs essais de chromatographie sur cette fraction n'avaient donné aucun résultat, les corps dissous étant trop faiblement adsorbés s'éluant ensemble, même avec de très faibles éluants et en changeant de solvant initial.

1. - Essai de précipitation fractionnée.

Nous tentions alors sur la solution acétonique une précipitation fractionnée par addition d'eau mais la précipitation était continue et il n'était pas possible d'observer de temps d'arrêt.

Le précipité jaune-orangé qui se formait était d'ailleurs sous forme colloïdale et se transformait rapidement en contact de l'air en une résine noirâtre.

2. - Fractionnement par un mélange de solvants non miscibles.

Pour fractionner à nouveau A_1S_1 nous nous sommes alors servi des solubilités relatives de ses constituants dans un couple de solvants organiques partiellement miscibles l'un dans l'autre.

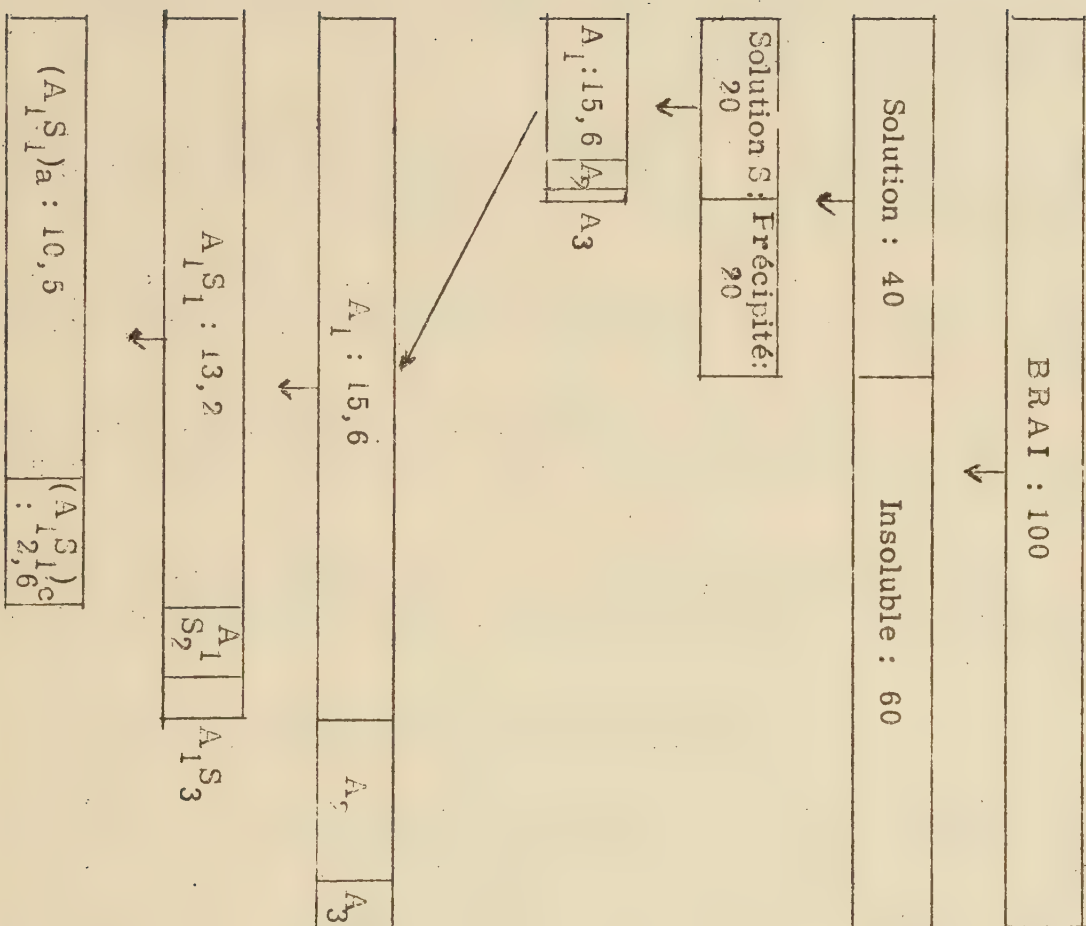
Nous avons choisi le couple cyclohexane-aniline dans la proportion de deux parties de cyclohexane pour une partie d'aniline en volume.

Un essai préliminaire sur une faible quantité nous montrait alors que A_1S_1 se dissolvait pour 80 % dans l'aniline et pour 20 % dans le cyclohexane environ.

Nous traitons alors la fraction A_1S_1 en entier en procédant de la façon suivante :

La solution acétonique était évaporée à sec dans un dessiccateur à vide placé dans l'obscurité. Puis le résidu était repris par un mélange de 400 cm³ de cyclohexane et de 200 cm³ d'aniline fraîchement distillée. Après

TAB LEAU N°1.



une demi-heure d'agitation à la température ambiante la dissolution était terminée. Nous laissons alors décanter le mélange et recueillions, à l'aide d'un entonnoir à décantation, la solution dans l'aniline que nous désignerons $(A_1S_1)_a$ et celle dans le cyclohexane, soit $(A_1S_1)_c$.

La fraction $(A_1S_1)_a$ contenait alors en poids 10,2 grammes du brai initial et la fraction $(A_1S_1)_c$ 3 grammes.

B. - Deuxième fractionnement : cf. Tableau n° 2.

Un essai de chromatographie sur silice de la fraction $(A_1S_1)_a$ s'avérait alors à nouveau positif et nous traitons cette fraction en totalité, ce qui nous donnait deux nouvelles fractions $(A_1S_1)_a S_1$ élue à l'éther et $(A_1S_1)_a S_2$ élue à l'alcool éthylique.

Le choix de l'éther pour la première élution était dicté par des raisons de commodité vis-à-vis de l'aniline : viscosité et point d'ébullition beaucoup plus faibles, oxydabilité nulle dans les conditions opératoires.

Le tableau n° 2 groupe l'ensemble des chromatographies qui nous ont permis d'obtenir à partir de la fraction $(A_1S_1)_a S_1$ un premier groupe de produits cristallisés.

Nous alternions chaque fois l'adsorbant, alumine ou silice, ce qui modifiait considérablement les propriétés d'adsorption et permettait d'obtenir plus rapidement des corps purs.

Quant à la fraction $(A_1S_1)_a S_2$ qui représentait environ 0,4 gramme du brai initial, nous n'avons malheureusement pas eu le temps de l'étudier par la suite.

1. - Contrôle de l'avancement du fractionnement.

A chaque chromatographie nouvelle, nous jugions de l'efficacité de nos séparations en évaporant à sec une faible quantité de chaque nouvelle solution élue et en examinant s'il y avait formation de cristaux. L'utilisation de la chromatographie sur papier nous donnait également quelques résultats intéressants sur le nombre approximatif de composés contenus dans une solution.

2. - Purification ultime des composés obtenus.

Les cristaux obtenus à partir des différentes solutions étaient encore généralement impurs et il a fallu les purifier à nouveau par une ou

plusieurs recristallisations dans un mauvais solvant, soit le cyclohexane, l'alcool, le tétrachlorure ou le sulfure de carbone. Nos critères de pureté d'un composé étaient doubles : l'observation des cristaux au microscope, d'une part, et leur évolution au cours du chauffage jusqu'à la température de fusion, d'autre part. En effet, un corps pur présente des cristaux bien formés et tous semblables et ils fondent à la même température sur un intervalle de l'ordre du degré.

Sur les différents tableaux les chiffres situés sous les flèches correspondent à des solutions cristallisables et les cristaux purs obtenus ultérieurement sont affectés du même numéro.

La distribution irrégulière de ces chiffres provient de ce qu'on a obtenu les fractions dans cet ordre, la fraction n° 1 cristallisable ayant été obtenue la première, etc.....

Parmi les composés obtenus, certains étaient, à notre grande surprise, solubles dans l'eau. En fait, nous étions parfois en présence de combinaisons de corps à caractère acide avec l'aniline ou la pyridine, solvants utilisés dans nos séparations ; ces combinaisons seront décomposées par la suite.

3. - Explication du tableau n° 2.

1) Chromatographie sur silice.

Solvant initial : aniline.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat très important et très foncé à fluorescence marron.

Deuxième éluat beaucoup plus faible à fluorescence bleue.

2) Chromatographie sur alumine.

Solvant initial : aniline (l'éther a été récupéré par distillation).

Eluants : éther, cyclohexane, acétone + chloroforme.

Premier éluat très important à fluorescence jaune sale.

Deuxième éluat peu important à fluorescence bleue.

Troisième éluat assez important à fluorescence orangée.

3) Chromatographie sur silice.

3a) Solvant initial : cyclohexane.

Eluants : éther, chloroforme.

Premier éluat jaunâtre.

Deuxième éluat à fluorescence bleue.

- 3b) Solvant initial : acétone.
Eluants : chloroforme, alcool, pyridine.
Premier éluat à fluorescence bleue.
Deuxième éluat à fluorescence jaune.
Troisième éluat à fluorescence rouge.

4) Chromatographie sur alumine.

- 4a) Solvant initial : éther.
Eluants : éther, cyclohexane, pyridine.
Premier éluat à fluorescence bleue → 27
Deuxième éluat légèrement brun → 8
Troisième éluat jaunâtre → 6.
27 est un produit incolore, peu soluble dans l'éther et le cyclohexane. Recristallisé dans le cyclohexane.
8 est également incolore, peu soluble dans le cyclohexane et l'alcool. Recristallisé dans l'alcool.
6 est jaunâtre et soluble dans l'eau. Recristallisé dans l'eau.

- 4b) Solvant initial : chloroforme.
Eluants : éther, pyridine.
Premier éluat à fluorescence rouge → 9
Deuxième éluat incolore → 2.
9 se présente en cristaux rouge-sombre. Recristallisé dans le tétrachlorure de carbone.
2 est soluble dans l'eau. Recristallisé dans l'eau. Produit incolore.

- 4c) Solvant initial : chloroforme.
Eluants : éther, pyridine.
Premier éluat à fluorescence bleue → t
Deuxième éluat incolore → 7
7 est soluble dans l'eau. Recristallisé dans l'eau. Produit incolore.

- 4d) Solvant initial : alcool.
Eluants : éther, acétone, pyridine.
Premier éluat incolore → 5
Deuxième éluat à fluorescence rouge → g.
Troisième éluat incolore → 4.
5 est un produit cristallisant en fines aiguilles, peu soluble dans le sulfure de carbone, recristallisé dans ce solvant.
4 est soluble dans l'eau. Recristallisé dans l'eau.

4e) Solvant initial : pyridine.

Eluants : éther, acétone, alcool, pyridine.

Premier éluat jaunâtre $\longrightarrow$ a

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ b

Troisième éluat jaune $\longrightarrow$ c

Quatrième éluat incolore $\longrightarrow$ 1.

1 est soluble dans l'eau et recristallisé dans l'eau.

5) Chromatographie sur silice.

5a) Solvant initial : éther.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 21.

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 22.

21 est un produit rouge-brun peu soluble dans le cyclohexane. Recristallisé.

22 est incolore et peu soluble dans le benzène. Recristallisé.

5b) Solvant initial : acétone.

Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence jaunâtre $\longrightarrow$ x

Deuxième éluat à fluorescence rouge $\longrightarrow$ y

Troisième éluat jaunâtre $\longrightarrow$ z

5c) Solvant initial : éther.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat incolore $\longrightarrow$ 23

Deuxième éluat incolore $\longrightarrow$ 24

23 et 24 sont des produits incolores peu solubles dans le cyclohexane.

23 est soluble dans l'eau.

5d) Solvant initial : acétone.

Eluants : éther, pyridine.

Premier éluat incolore $\longrightarrow$ 25

Deuxième éluat incolore $\longrightarrow$ 26

25 et 26 sont des produits incolores. Recristallisés dans le cyclohexane.

5e) Solvant initial : alcool.

Eluants : éther, pyridine.

Premier éluat jaunâtre $\longrightarrow$ k

Deuxième éluat incolore $\longrightarrow$ 3

3 est soluble dans l'eau. Recristallisé dans l'eau.

6) Chromatographie sur alumine.

6a) Solvant initial : éther.

Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ e

Deuxième éluat brunâtre $\longrightarrow$ 28

Troisième éluat jaune $\longrightarrow$ i

28 est incolore et peu soluble dans le cyclohexane.

Recristallisé.

6b) Solvant initial : acétone.

Eluants : éther, acétone.

Premier éluat à fluorescence rouge $\longrightarrow$ 15

Deuxième éluat incolore $\longrightarrow$ 16.

15 est un produit rouge-brun peu soluble dans l'alcool.

Recristallisé dans l'alcool.

16 est un produit incolore, peu soluble dans le cyclohexane.

Recristallisé.

6c) Solvant initial : alcool.

Eluants : éther, chloroforme, pyridine.

Premier éluat incolore $\longrightarrow$ 14.

Deuxième éluat incolore $\longrightarrow$ 13

Troisième éluat incolore $\longrightarrow$ 12

14, 13 et 12 sont des produits incolores.

14 et 13 ont été purifiés dans le sulfure de carbone.

12 a été purifié dans l'eau où il est soluble.

6d) Solvant initial : éther.

Eluants : chloroforme, pyridine.

Premier éluat jaunâtre $\longrightarrow$ 20.

Deuxième éluat incolore $\longrightarrow$ 10.

20 est un produit incolore, recristallisé dans l'alcool.

10 est soluble dans l'eau où il a été recristallisé.

7) Chromatographie sur silice.

7a) Solvant initial : éther.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 19

Deuxième éluat à fluorescence jaune foncé $\longrightarrow$ 11.

19 est un produit incolore, peu soluble dans l'alcool.

Recristallisé.

11 est un produit brun. Recristallisé deux fois dans le cyclohexane.

7b) Solvant initial : alcool.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat incolore → 17.

Deuxième éluat incolore → 18.

17 et 18 sont des produits incolores recristallisés dans le cyclohexane.

C. - Troisième fractionnement : cf. Tableau n° 3.

Le Tableau n° 3 groupe une autre série de fractionnements aboutissant à des corps purs ou du moins bien cristallisés et purifiables facilement par recristallisation.

Nous avons procédé ici d'une façon légèrement différente pour l'élution dans la chromatographie de tête.

Nous éluons successivement avec des solvants de pouvoir éluant croissant en assez grand nombre, ce qui nous donnait des éluats de concentrations inégales, mais souvent relativement simples. De plus, nous ne poussions pas la chromatographie tout à fait à fond, préférant purifier les éluats cristallisables par recristallisation et laissant de côté les fractions de concentration très faible et encore complexes. Ce sont ces fractions qui correspondent dans notre tableau aux lettres barrées d'un trait.

Nous utilisons toujours de préférence comme éluants, des solvants à faible point d'ébullition, mais il nous a fallu cependant avoir parfois recours à la pyridine et à la quinoléine pour désorber certaines fractions très adsorbées. Ces fractions ont été rechromatographiées sur sucre où l'adsorption est beaucoup plus faible mais suffisante dans ces cas là pour être sélective.

Explication du Tableau n° 3.

1) Chromatographie sur silice.

Solvant initial : aniline.

Eluants : éther, cyclohexane, sulfure de carbone, acétone, alcool, pyridine, quinoléine.

2) Chromatographie sur alumine et sur sucre : 2e et 3e

2a) Solvant initial : cyclohexane.

Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue → 29.

Deuxième et troisième éluats très peu importants

29 est un produit jaunâtre donnant après trois recristallisations dans l'alcool des cristaux presque incolores.

2b) Solvant initial : sulfure de carbone.

Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat légèrement brun $\longrightarrow$ 30.

Deuxième et troisième éluats insignifiants.

30 est peu soluble dans le cyclohexane et donne après deux recristallisations des cristaux incolores.

2c) Solvant initial : acétone.

Eluants : éther, sulfure de carbone, acétone, alcool.

Premier éluat brun à fluorescence jaune foncé $\longrightarrow$ g.

Deuxième éluat à fluorescence orangée $\longrightarrow$ 31.

Troisième éluat à fluorescence bleu foncé $\longrightarrow$ i.

Quatrième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ j.

31 est un produit rouge-brun recristallisé trois fois dans l'alcool.

2d) Solvant initial : alcool.

Eluants : acétone, alcool, pyridine.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ x

Deuxième éluat brun $\longrightarrow$ y

Troisième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 36.

36 est un composé en paillettes gris-rose, recristallisé trois fois dans le cyclohexane.

2e) Solvant initial : pyridine.

Eluants : acétone, alcool, pyridine.

Premier éluat à fluorescence jaune foncé $\longrightarrow$ i.

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ x.

Troisième éluat légèrement brun $\longrightarrow$ λ .

i et λ sont des fractions très faibles.

2f) Solvant initial : quinoléine.

Eluants : alcool, pyridine.

Premier éluat à fluorescence orangée $\longrightarrow$

Deuxième éluat à fluorescence jaune $\longrightarrow$ 41.

41 se présente en cristaux blancs peu solubles dans le cyclohexane où il a été recristallisé trois fois.

3) Chromatographies sur silice et sur sucre : 3f et 3g.

3a) Solvant initial : éther.

Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat légèrement jaune $\longrightarrow$ k

Deuxième éluat à fluorescence rouge $\longrightarrow$ l.

Troisième éluat brun $\longrightarrow$ m.

k et m sont des fractions très peu importantes.

- 3b) Solvant initial : acétone.
Eluants : acétone, alcool.
Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ p
Deuxième éluat presque incolore $\longrightarrow$ q
q est une très faible fraction.
- 3c) Solvant initial : alcool.
Eluants : alcool, pyridine.
Premier éluat brunâtre $\longrightarrow$ t
Deuxième éluat à fluorescence orangée $\longrightarrow$ u
t est une fraction insignifiante.
- 3d) Solvant initial : acétone.
Eluants : éther, alcool.
Premier éluat jaunâtre $\longrightarrow$ α
Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 35.
 α est une fraction insignifiante et
35 est un composé en cristaux presque incolores après
trois recristallisations dans le cyclohexane.
- 3e) Solvant initial : alcool.
Eluants : alcool, pyridine.
Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ γ
Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ δ
 δ est une fraction très faible.
- 3f) Solvant initial : alcool.
Eluants : éther, cyclohexane, alcool.
Premier éluat brunâtre $\longrightarrow$ μ .
Deuxième éluat à fluorescence rougeâtre $\longrightarrow$ v
Troisième éluat jaunâtre $\longrightarrow$ ρ
 μ et ρ sont de très faibles fractions.
- 3g) Solvant initial : alcool.
Eluants : acétone, pyridine.
Premier éluat à fluorescence jaune foncé $\longrightarrow$ 42.
Deuxième éluat brunâtre $\longrightarrow$ b'
42 est un produit non purifié à fond par quatre cristallisations dans l'alcool.
b' est une fraction très faible.
- 4) Chromatographies sur alumine et sur sucre : 4e.
- 4a) Solvant initial : acétone.
Eluants : acétone, alcool.
Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 32.
Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 0.
32 est un produit incolore, recristallisé dans le cyclohexane
0 est une fraction très faible.

4b) Solvant initial : acétone.

Eluants : acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence orangée $\longrightarrow$ 33.

Deuxième éluat jaunâtre $\longrightarrow$ s

33 est un produit rouge-brun très peu soluble dans le cyclohexane où il a été recristallisé trois fois.

s est une fraction très peu importante.

4c) Solvant initial : pyridine.

Eluants : alcool, pyridine.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ v

Deuxième éluat à fluorescence verdâtre $\longrightarrow$ 34.

34 est en cristaux légèrement gris, peu solubles dans l'alcool. Recristallisé deux fois dans l'alcool.

4d) Solvant initial : alcool.

Eluants : acétone, pyridine.

Premier éluat légèrement jaune $\longrightarrow$ θ

Deuxième éluat incolore $\longrightarrow$ 37.

37 se présente en cristaux bruns peu solubles dans l'alcool où nous l'avons recristallisé.

4e) Solvant initial : cyclohexane.

Eluants : Ether, pyridine.

Premier éluat brunâtre $\longrightarrow$ π

Deuxième éluat à fluorescence orangée $\longrightarrow$ 39.

39 est un produit jaune peu soluble dans l'alcool où nous l'avons recristallisé deux fois.

5) Chromatographie sur silice.

Solvant initial : alcool.

Eluants : alcool, pyridine.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 38.

38 est un produit incolore recristallisé dans le cyclohexane.

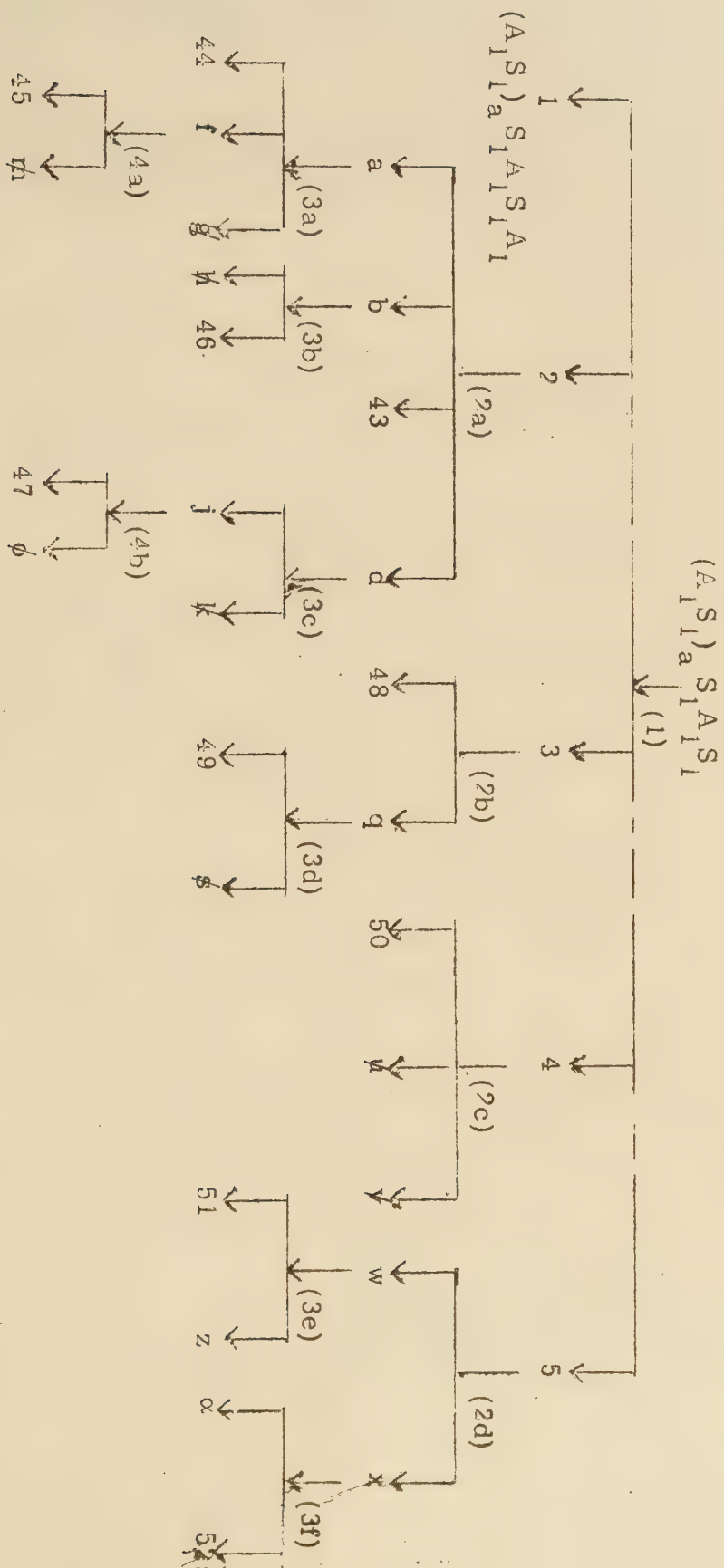
Deuxième éluat à fluorescence jaunâtre $\longrightarrow$ 40.

40 est un produit jaune-brun très difficile à cristalliser à la température ordinaire et même à une température inférieure à 0°C .

D. - Quatrième fractionnement. cf. Tableau n° 4.

Le tableau n° 4 groupe de la même façon la suite de l'analyse chromatographique de la fraction $(A_1 S_1)_a$.

TABLEAU N° 4.



Les composés que nous avons recueillis ici sont plus colorés, le plus souvent rouge à brun, alors que nous avons obtenu précédemment beaucoup de cristaux incolores.

Ici encore nous avons laissé de côté pas mal de fractions extrêmement réduites qui nous auraient peut-être conduit à d'autres composés cristallisés mais à l'état de traces rendant impossibles des déterminations analytiques.

Explication du tableau n° 4.

1) Chromatographie sur alumine.

Solvant initial : aniline.

Eluants : éther, chloroforme, acétone, alcool, pyridine.

2) Chromatographie sur silice.

2a) Solvant initial : chloroforme.

Eluants : éther, chloroforme, acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence jaune sale → a

Deuxième éluat à fluorescence bleue → b

Troisième éluat à fluorescence bleue → 43

Quatrième éluat à fluorescence verdâtre → d.

43, produit en paillettes gris-clair, a été recristallisé trois fois dans le cyclohexane.

2b) Solvant initial : acétone.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue → 48.

Deuxième éluat à fluorescence bleue → q.

48 est un composé jaunâtre, peu soluble dans l'alcool, purifié par deux recristallisations dans ce solvant.

2c) Solvant initial : alcool.

Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue → 50.

Deuxième et troisième éluats très peu importants

50 est un composé jaune, recristallisé deux fois dans le tétrachlorure de carbone.

2d) Solvant initial : pyridine.

Eluants : acétone, pyridine.

Premier éluat à fluorescence verte → w.

Deuxième éluat à fluorescence bleue → x.

3) Chromatographie sur alumine.

3a) Solvant initial : éther.

Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence verte $\longrightarrow$ 44.

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ f

Troisième éluat jaunâtre $\longrightarrow$ g

44 est un produit d'odeur piquante qui se présente en paillettes presque incolores. Recristallisé dans l'alcool, g est une fraction très faible.

3b) Solvant initial : chloroforme.

Eluants : acétone, alcool.

Premier éluat brunâtre $\longrightarrow$ h

Deuxième éluat marron $\longrightarrow$ 46.

h est une fraction négligeable.

46 est un produit rouge-marron recristallisé deux fois dans le cyclohexane.

3c) Solvant initial : pyridine.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat rouge-brun $\longrightarrow$ j

Deuxième éluat jaunâtre $\longrightarrow$ k

k a été négligée par la suite.

3d) Solvant initial : alcool.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 49.

Deuxième éluat $\longrightarrow$ s

s est une fraction insignifiante.

3e) Solvant initial : acétone.

Eluants : acétone, alcool.

Premier éluat à fluorescence jaune-verdâtre $\longrightarrow$ 51.

Deuxième éluat z très peu important.

51 est un produit très brun cristallisé en fines aiguilles. Très peu soluble dans l'alcool et le cyclohexane. Recristallisé dans la pyridine.

3f) Solvant initial : pyridine.

Eluants : alcool, pyridine.

Premier éluat α très faible.

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 52.

52 est un produit rouge brique, obtenu pur après deux recristallisations dans l'alcool.

4) Chromatographie sur sicile.

4a) Solvant initial : acétone.

Eluants : éther, acétone.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 45.

Deuxième éluat m négligeable.

45 est un produit jaune, peu soluble dans le cyclohexane où nous l'avons recristallisé deux fois.

4b) Solvant initial : acétone.

Eluants : acétone, alcool.

Premier éluat rouge clair $\longrightarrow$ 47.

Deuxième éluat o très faible.

47 est un produit rouge recristallisé deux fois dans le cyclohexane.

E. - Cinquième fractionnement. cf. Tableau n° 5.

Enfin, le tableau n° 5 achève l'analyse de la fraction $(A_1 S_1)_a$ à l'exception d'une faible fraction laissée de côté $(A_1 S_1)_a S_2$. La fraction $(A_1 S_1)_a S_1 A_1 S_1 A_1$ toujours éluee en tête au cours des chromatographies successives et en solution dans le mélange aniline-éther a cristallisé partiellement en donnant le composé 53 et une solution encore complexe dont l'analyse chromatographique a donné les composés 54 à 62.

Il est vraisemblable que le composé 53, en quantité assez importante, résulte d'une combinaison formée entre l'aniline et les composés en solution comme nous le verrons par la suite.

Le composé 53 a été isolé par filtration de la solution dans l'aniline. Il se présente en cristaux blancs. Nous l'avons recristallisé deux fois dans l'alcool.

Explication du tableau n° 5.

1) Chromatographie sur silice.

Solvant initial : aniline et éther.

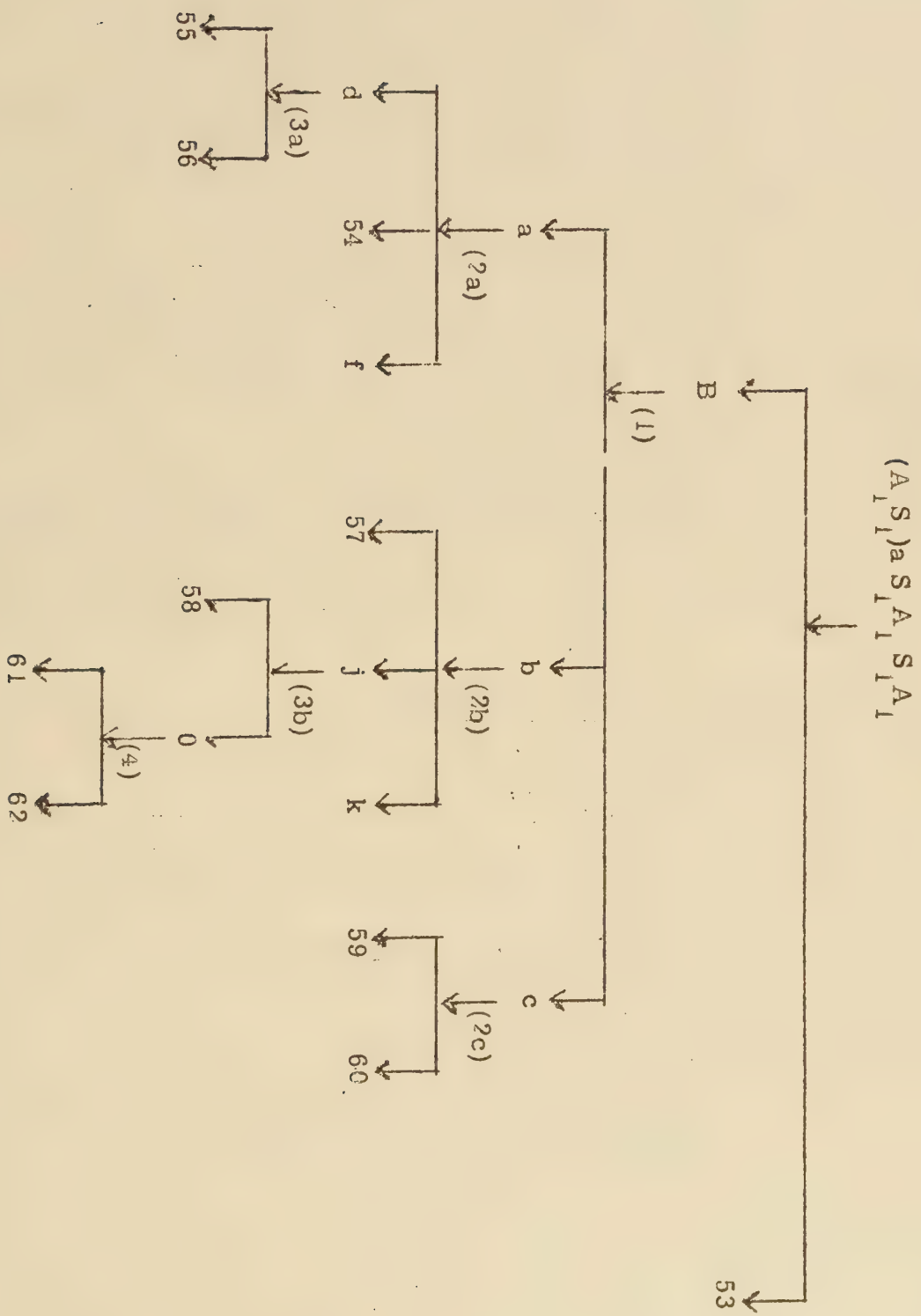
Eluants : éther, acétone, alcool.

Premier éluat brun foncé à fluorescence jaunâtre $\longrightarrow$ a.

Deuxième éluat à fluorescence bleue intense $\longrightarrow$ b.

Troisième éluat à fluorescence bleu-clair $\longrightarrow$ c.

TABIEAU N° 5.



2) Chromatographie sur alumine.

2a) Solvant initial : aniline et éther.

Eluants : éther, cyclohexane, alcool.

Premier éluat rouge foncé $\longrightarrow$ d

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 54.

Troisième éluat : très peu important.

54 est un produit blanc après deux cristallisations dans le cyclohexane.

2b) Solvant initial : acétone.

Eluants : acétone, alcool, pyridine.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 57.

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ j.

Troisième éluat très faible.

57 est un produit jaune pâle, recristallisé dans l'alcool.

2c) Solvant initial : alcool.

Eluants : acétone, pyridine.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 59.

Deuxième éluat à fluorescence jaunâtre $\longrightarrow$ 60.

59 est un produit brun, peu soluble dans le cyclohexane où nous l'avons recristallisé deux fois.

60 est un composé rouge foncé recristallisé dans le benzène.

3) Chromatographie sur silice.

3a) Solvant initial : éther et aniline.

Eluants : éther, alcool.

Premier éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 55.

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 56.

55 est un produit rouge-brun recristallisé dans le benzène.

56 se présente en cristaux incolores après deux recristallisations dans l'alcool.

3b) Solvant initial : alcool.

Eluants : alcool, pyridine.

Premier éluat à fluorescence jaunâtre $\longrightarrow$ 58.

Deuxième éluat à fluorescence bleue $\longrightarrow$ 0.

58 est un produit jaune pâle recristallisé dans l'alcool.

4) Chromatographie sur alumine.

Solvant initial : pyridine.

Eluants : pyridine, quinoléine.

Premier Eluat à fluorescence orangée → 61.

Deuxième éluat à fluorescence verdâtre → 62

61 est un produit noir recristallisé dans la pyridine.

62 est un produit rouge-brun recristallisé deux fois dans l'alcool.

Nous avons donc recueilli par chromatographies successives et recristallisations dans différents solvants, une soixantaine de corps purs. les quantités individuelles de chaque composé obtenu étant souvent très faibles. Parmi ces composés, un certain nombre, les essais d'identification le montrent par la suite, sont identiques.

Le chapitre suivant est consacré aux essais d'identification et aux méthodes utilisées dans ce but.

CHAPITRE IV.

IDENTIFICATION DES CORPS FURS OBTENUS.

Afin de pouvoir procéder à l'identification des composés chimiques obtenus à partir du brai, nous avons procédé sur ces corps à plusieurs mesures de constantes physiques, mesures parfois délicates à cause de la très faible quantité de chaque produit que nous possédions.

Nous avons déterminé ainsi pour tous les produits obtenus :

- 1) le point de fusion,
- 2) le spectre d'absorption dans l'ultra-violet et le visible, et, en plus, pour les composés que nous possédions en quantité suffisante.
- 3) la masse moléculaire.
- 4) l'analyse quantitative élémentaire.
- 5) la présence de certaines fonctions, fonction phénol par exemple,
- 6) le point de fusion du picrate quand celui-ci existait.

Composés obtenus solubles dans l'eau.

Parmi les composés obtenus solubles dans l'eau, notamment dans le deuxième fractionnement, un certain nombre d'entre eux étaient des combinaisons de corps à caractère acide avec la pyridine ou l'aniline, bases organiques utilisées comme solvants.

En effet, si l'on traitait une solution aqueuse d'un tel composé par la baryte, en chauffant légèrement, on libérait la base organique reconnaissable à son odeur et le sel de baryum du produit acide précipitait :

sel d'aniline (pyridine) + $\text{Ba(OH)}_2 \longrightarrow$ sel de Ba + aniline (pyridine).

Après extraction de la base organique à l'éther, on déplaçait le corps à caractère acide par l'acide sulfurique, filtrait le sulfate de baryum précipité et entraînait à la vapeur d'eau le produit combiné initialement. Malheureusement ces traitements successifs provoquaient des pertes de produits et parmi tous les produits obtenus solubles dans l'eau, nous n'avons pu recueillir en quantité suffisante pour la caractérisation que les produits 1, 2, 3, et 23 ; les autres étant seulement à l'état de traces.

I - DETERMINATION DU POINT DE FUSION.

Nous avons utilisé le microscope à platine chauffante Köfler qui permettait de suivre le comportement du cristal au cours de l'élévation de température et d'apprécier ainsi de façon très précise le moment où le cristal fondait. En effet, pour une espèce chimique pure, les cristaux sont bien formés et tous semblables. Ils fondent tous ensemble et dans un intervalle de température du demi degré environ.

Pratiquement nous déposons une goutte de solution alcoolique, acétonique ou chloroformique du composé à étudier sur la lamelle de verre porte-objet et laissons cristalliser de manière à obtenir des cristaux fins et bien formés. Nous mettons au point sur quelques jolis cristaux et chauffons assez vite à l'aide de la platine chauffante. Quand nous avons délimité d'une manière approchée la région où se plaçait le point de fusion, nous laissons refroidir jusqu'à recristallisation complète et rechauffons alors lentement aux alentours du point de fusion présumé. L'appareil permettant d'examiner les cristaux en lumière polarisée, on pouvait apprécier très exactement le moment de la fusion, qui correspondait à une extinction totale. Nous terminions ainsi le point de fusion au degré près.

Il arrivait parfois que le produit se décomposait avant de fondre. Dans ce cas, nous faisons la détermination du point de fusion au bloc Maquenne ou au bain de mercure, la substance restant en contact avec le métal pendant un temps très court.

Le classique essai de mélange nous a prouvé l'identité des produits 5 et 13, 24 et 25, 18, 20 et 30, 23 et 26, 27 et 28, 56 et 60.

Par la suite, nous avons attribué à ces produits identiques le numéro de référence le plus faible.

Le tableau n° 6 récapitule nos résultats de mesures de points de fusion.

TABLEAU N° 6.

N° de référence du produit	P. F.	N° de référence du produit	P. F.	N° de référence du produit	P. F.
1	158° C	24	178° C	44	205° C
2	133,5	25	178	45	122
3	139	26	191	46	81
5	120	27	156	47	152
6	204	28	156	48	148
7	170	29	118	49	100
8	100	30	153	50	117
9	68	31	169	51	184
11	122	32	160	52	206
13	119	33	116	53	156
14	167	34	78	54	110
15	69,5	35	54	55	133
16	162	36	36	56	140
17	191	37	128	57	296
18	154	38	86	58	81
19	253	39	282	59	269
20	153	40	32	60	140
21	215	41	69	61	116
22	255	42	246	62	194
23	191	43	86		

II - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE.

Nous nous sommes borné à l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet et le visible, spectres possédant souvent des bandes d'absorption caractéristiques surtout dans le cas des carbures aromatiques que nous pensions obtenir en quantité prépondérante.

A. - Appareils utilisés.

Nous avons utilisé successivement un Spectrophotomètre Beckmann D. U. et surtout un Spectrophotomètre Unicam qui permet de travailler dans toute la région comprise entre 2000 et 10.000 Å.

B. - Mode opératoire.

Nous avons effectué des mesures relatives par rapport au solvant pur qui était, suivant les cas, l'eau, l'alcool éthylique, le cyclohexane, quelquefois le benzène ou le dichloréthylène.

Nous avons été parfois amené à faire une nouvelle détermination du spectre d'absorption en changeant de solvant de façon à nous mettre dans les mêmes conditions opératoires que les chercheurs ayant publié dans la littérature un spectre semblable au nôtre. En effet, le spectre d'absorption d'un composé déterminé présente parfois des modifications assez importantes suivant le solvant utilisé pour sa détermination notamment dans le cas de l'alcool éthylique.

C. - Résultats.

Les résultats de cette étude spectrographique seront donnés dans le chapitre relatif aux résultats d'identification proprement dits. Dans le cas des produits obtenus en très faible quantité pour lesquels il nous était impossible de faire une micro-analyse, les spectres d'absorption, le point de fusion et la masse moléculaire, nous ont permis d'identifier certains carbures d'une façon quasi certaine.

III - DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES.

Nous avons utilisé la microméthode de Rast (36) qui permettait de travailler avec des quantités de produit de l'ordre de 0,2 à 0,3 mg par essai tout en obtenant une précision de 2 à 4 %.

A. - Principe de la méthode.

C'est une méthode cryoscopique utilisant un solvant de forte constante cryoscopique tel que le camphre qui a une constante cryoscopique voisine de 40, la camphoquinone qui a une constante de l'ordre de 45,5 ou le camphène dont la constante cryoscopique est de 31.

Pour utiliser avec succès une telle méthode il faut :

- 1) produire un gros abaissement moléculaire du point de fusion. Cette condition était presque toujours remplie dans notre cas.
- 2) avoir un bon pouvoir solvant.

On s'assurait avant la détermination, que cette condition était réalisée, et on utilisait un poids de solvant dix à cinquante fois plus grand que le poids du soluté.

3) que l'abaissement du point de fusion soit indépendant de la concentration de la substance dissoute.

Pour cela tous les essais étaient faits au moins en double avec chaque solvant, les concentrations étant différentes. L'examen de la dispersion des résultats permettait de voir si cette conditions était réalisée.

B. - Appareillage utilisé.

On utilisait un appareil ordinaire à point de fusion, c'est-à-dire un tube de Thiele rempli d'acide sulfurique concentré. Il fallait en outre un jeu de thermomètres gradués au 1/10 de 150 à 300° C et une loupe pour faciliter les lectures. Enfin, nous utilisions des capillaires étirés coniquement de 40 mm de hauteur, 2 mm de diamètre inférieur et 3 mm de diamètre supérieur, terminés par une demi-sphère bien ronde. Pour l'introduction de la substance et du solvant, on utilisait d'autres capillaires ouverts aux deux bouts et des capillaires pleins.

C. - Mode opératoire.

1) Frise d'essai de la substance.

Nous avons utilisé successivement les microbalances Bünger et Mettler qui permettaient de peser à 2 γ près en prenant beaucoup de précautions.

On plaçait le tube de point de fusion, l'ouverture située vers le haut, dans un flacon à tare d'ouverture assez large. On l'amenait à l'aide d'une pince à poids sur le plateau de la microbalance et déterminait le poids à 0,002 mg près. Pour éviter de poser le poids de 10 mg, on tarait de sorte que le cavalier se trouvât le plus possible à droite sur la règle graduée.

On notait le poids et à l'aide d'un capillaire ouvert, on prenait une petite quantité de substance, essuyait les parois extérieures du capillaire et l'introduisait dans le tube à point de fusion. On poussait alors la substance bien au fond du tube à l'aide d'un capillaire plein, de diamètre légèrement inférieur. On déterminait le poids de la substance et introduisait de la même manière le solvant en ne poussant pas le capillaire tout à fait au fond du tube pour ne pas enlever du produit initial. Le poids de substance était de l'ordre de 0,1 à 0,4 mg ; celui du solvant, de l'ordre de 1 à 5 mg. On équilibrait alors la balance une troisième fois et en déduisait les poids exacts de soluté et de solvant.

Il ne restait plus alors qu'à fermer le tube à point de fusion et à l'étirer à peu près en son milieu, de manière à ce que la partie cylindrique contenant le mélange ait une longueur de 15 à 20 mm.

2) Lecture du point de fusion.

Il fallait tout d'abord mélanger intimement la substance et le solvant. Pour cela, on trempait le tube à point de fusion dans un bain d'eau ou d'acide sulfurique chauffé à 1 ou 2 degrés au-dessus du point de fusion du solvant et agitait vigoureusement. On s'assurait à la loupe que le mélange était intime. Si une grande partie de la substance restait insoluble, il fallait faire une nouvelle prise d'essai en utilisant davantage de solvant. Après refroidissement, on ajustait le capillaire contre le réservoir du thermomètre et le plaçait dans l'appareil à point de fusion. On chauffait alors de manière à obtenir une augmentation de température de l'ordre de 2 degrés par minute, sauf aux environs du point de fusion où l'on chauffait moins rapidement. On examinait de temps en temps le mélange à la loupe jusqu'à la perception d'un trouble, la plupart des cristaux étant encore visibles. Le liquide provenant de la fusion apparaissait initialement en surface. Les derniers cristaux situés dans le milieu fondaient généralement avec un petit mouvement tourbillonnaire. C'était à cet instant qu'on lisait la température de fusion. On refroidissait alors et déterminait à nouveau le point de fusion jusqu'à l'obtenir à 0,1 degré près.

3) Calcul de la masse moléculaire.

La masse moléculaire est donnée par la formule :

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot S}{L \cdot \Delta t}$$

où K est la constante cryoscopique du solvant utilisé,
 S le poids de substance dissoute en milligrammes,
 L le poids de solvant utilisé en milligrammes,
 Δt l'abaissement de température de fusion du solvant.

D. - Résultats obtenus.

1) Détermination des constantes cryoscopiques des solvants.

Nous avons utilisé comme solvants le camphre, la camphroquinone et le camphène purifiés par sublimation des produits commerciaux. Pour déterminer la constante cryoscopique de chaque solvant, nous avons utilisé une substance facilement purifiable, de masse moléculaire connue. Nous avons choisi le naphthalène purifié par deux recristallisations dans l'alcool. Sa température de fusion était alors de 79,5° C. Nous procédions, comme on l'a indiqué précédemment, et tirait K de la formule :

$$K = \frac{M \cdot L \cdot \Delta t}{1000 S}$$

TABLEAU N° 7.

N° de référence	Masse moléculaire	N° de référence	Masse moléculaire
1	136	35	120
2	125	36	200
3	124	37	192
5	?	38	328
6	166	39	212
7	170	40	259
8	180	41	208
9	184	42	222
11	172	43	170
14	174	44	184
15	168	45	150
16	225	46	250
17	172	47	188
18	230	48	198
19	?	49	182
21	178	50	148
22	223	51	296
23	140	52	310
24	218	53	222
27	194	54	186
29	162	55	?
31	184	56	252
32	230	57	195
33	216	58	220
34	192	59	182
		61	211
		62	241

REMARQUES.

1) Pour certain numéros de référence la masse moléculaire fait défaut. C'est que les composés correspondants se retrouvent sous des numéros différents comme nous l'avons vu à la suite de l'établissement des points de fusion.

2) Pour d'autres produits comme 5, 19, 55 les essais ont donné des résultats trop discordants pour être retenus et ceci provient essentiellement des quantités trop faibles dont nous disposions ne nous permettant pas de répéter suffisamment les essais.

IV. - ANALYSE ELEMENTAIRE.

Les analyses élémentaires de nos composés ont été faites au Laboratoire de Microanalyse organique du Professeur Colonge et pour quelques dosages d'oxygène au Laboratoire Municipal de la Ville de Paris. Le classique essai au sodium permettait de déceler la présence ou non de soufre et d'azote. Pour cette recherche qualitative, nous prenions soin de chauffer la substance mélangée au sodium assez fortement et longtemps car le soufre et l'azote contenus dans les substances hétérocycliques sont difficiles à minéraliser.

Pour le dosage du carbone la précision des résultats est de l'ordre de 0,5 %, pour l'azote de 1 % et pour l'hydrogène de 2 à 3 %. Dans la plupart des cas, nous avons déterminé l'oxygène par différence et malgré l'incertitude qui en découlait, nous avons obtenu assez facilement la formule moléculaire du composé correspondant. Par contre, il y avait toujours une certaine indétermination sur le nombre d'atomes d'hydrogène.

Pour quelques produits nous avons dû faire effectuer une analyse d'oxygène à titre de vérification. Sur six analyses, deux seulement ont été concluantes, c'est-à-dire que l'oxygène dosé correspondait sensiblement à l'oxygène déterminé par différence. Nous avons dû renoncer à identifier les quatre autres, n'en possédant que quelques milligrammes.

Nous n'avons isolé qu'un seul produit contenant du soufre, en présence d'azote, sur lequel l'analyse d'oxygène s'est avérée négative. Ayant dosé préalablement le carbone, l'hydrogène et l'azote, nous en avons déduit le soufre par différence. Connaissant la masse moléculaire et la composition centésimale de chaque produit, nous déterminions alors la ou les formules moléculaires possibles et les autres constantes physiques nous permettaient ensuite, dans pas mal de cas, de choisir parmi tous les composés obéissant à de telles formules celui qui était identique au composé étudié.

Il faut remarquer ici que notre tâche a été grandement facilitée par le fait que les produits identifiés étaient généralement assez simples et leurs spectres d'absorption connus ou du moins très voisins de spectres déjà publiés dans la littérature.

V. - AUTRES TESTS ANALYTIQUES.

1) Réactions colorées.

Certains composés donnaient des réactions colorées avec le chlorure ferrique en solution (composés à fonction phénolique) ou avec l'acide sulfurique (cas de certains carbures cycliques).

2) Combinaisons avec l'acide picrique.

L'acide picrique donne avec de nombreux corps organiques des composés d'addition définis à point de fusion caractéristique.

Les picrates étaient obtenus en mélangeant une solution acétonique ou alcoolique d'acide picrique avec le composé étudié également en solution acétonique ou alcoolique. On faisait cristalliser le picrate et le purifiait par une ou plusieurs recristallisations.

3) Fluorescence en lumière ultra-violette.

Nous avons largement utilisé cette propriété pour contrôler l'évolution des solutions au cours des multiples chromatographies. Dans certains cas la couleur de la fluorescence du composé cristallisé ou d'une solution permettait de comparer utilement avec les données de la littérature.

4) Essai de mélange.

Chaque fois que nous avons pu le faire, c'est-à-dire quand nous avons réussi à nous procurer un peu du produit que nous soupçonnions être semblable au nôtre, nous avons effectué le classique essai de mélange, c'est-à-dire déterminé le point de fusion du mélange qui doit être identique à celui de chacun des corps si ceux-ci sont les mêmes.

CHAPITRE V.

LISTE DES COMPOSES ISOLÉS.

Nous allons dresser maintenant la liste de tous les composés que nous avons identifiés, d'abord ceux qui ont été identifiés de façon formelle grâce à l'ensemble de leurs constantes physiques, puis un certain nombre obtenus en très faible quantité qui ont tout de même pu être identifiés grâce essentiellement à leur spectre d'absorption caractéristique de carbures cycliques.

Enfin, un petit nombre de produits isolés à l'état pur n'ont pu être identifiés soit en raison de leur structure chimique complexe, soit parce que la quantité très faible dont nous disposions ne nous a pas permis de faire l'analyse élémentaire.

Nous donnerons néanmoins pour ces derniers corps purs les principales caractéristiques autres que le point de fusion et la masse moléculaire déjà indiqués précédemment et notamment le spectre d'absorption dans l'ultra-violet et le visible.

Nous dresserons enfin un bilan de notre travail tant au point de vue qualitatif que quantitatif.

I. - COMPOSES FORMELLEMENT IDENTIFIES.

Pour la majorité de ces composés, nous donnerons en regard des caractéristiques principales le spectre d'absorption du produit considéré et le spectre d'absorption identique ou très semblable trouvé dans la littérature permettant d'en constater la similitude.

PRODUIT N° 1.

Aspect physique : aiguilles blanches.

Solubilité : Peu soluble dans l'eau. Assez soluble dans l'alcool.

Point de fusion : 158°

Masse moléculaire : 136.

Spectre d'absorption : Figure 1.

Analyse élémentaire : C = 60,6 % ; H = 4,4 % ; O = 35 %

Composition théorique : C = 60,8 % ; H = 4,3 % ; O = 34,7 %

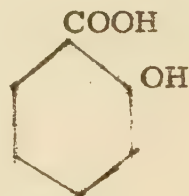
Formule moléculaire : $C_7H_6O_3$.

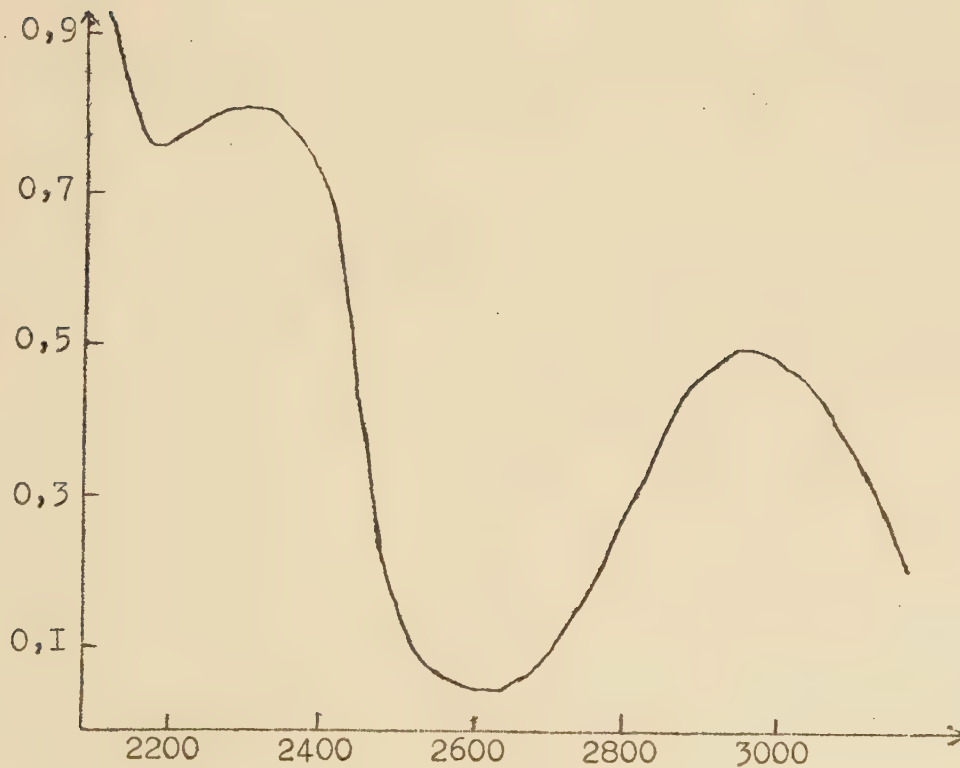
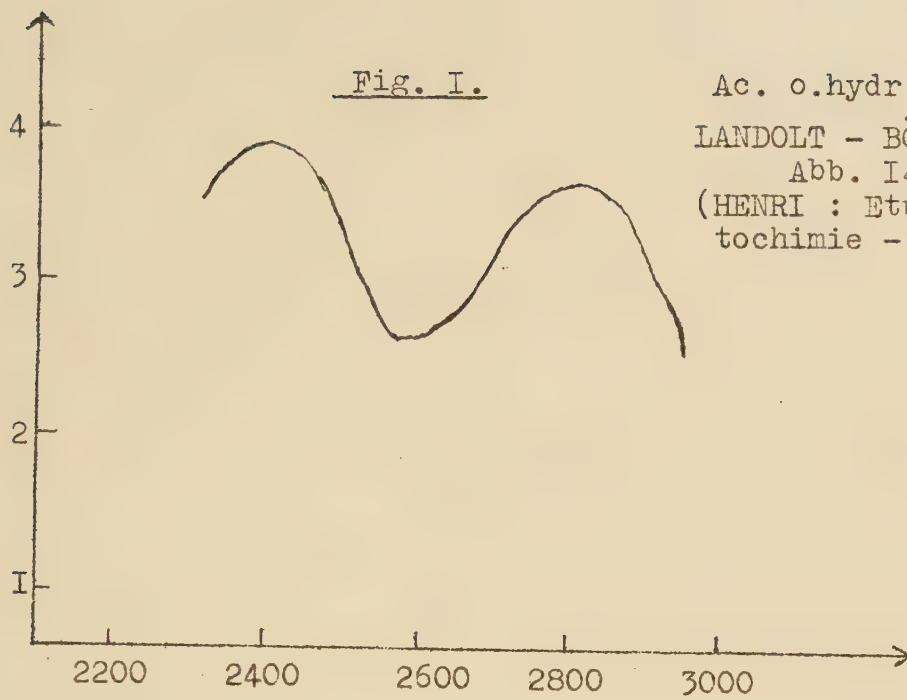
Essai de mélange positif :

Réaction colorée : coloration violette au chlorure ferrique

Quantité obtenue : 0,26 g.

Acide ortho-hydroxy-benzoïque





PRODUIT N° 2.

Aspect physique : Poudre légèrement grisâtre.

Solubilité : Soluble dans l'eau et l'alcool.

Point de fusion : 133,5°

Masse moléculaire : 125

Spectre d'absorption : (Figure 2).

Analyse élémentaire : C = 55,2 % ; H = 4,9 % ; O = 39,9 %

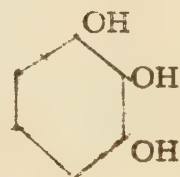
Composition théorique : C = 57,1 % ; H = 4,75 % ; O = 38,15 %

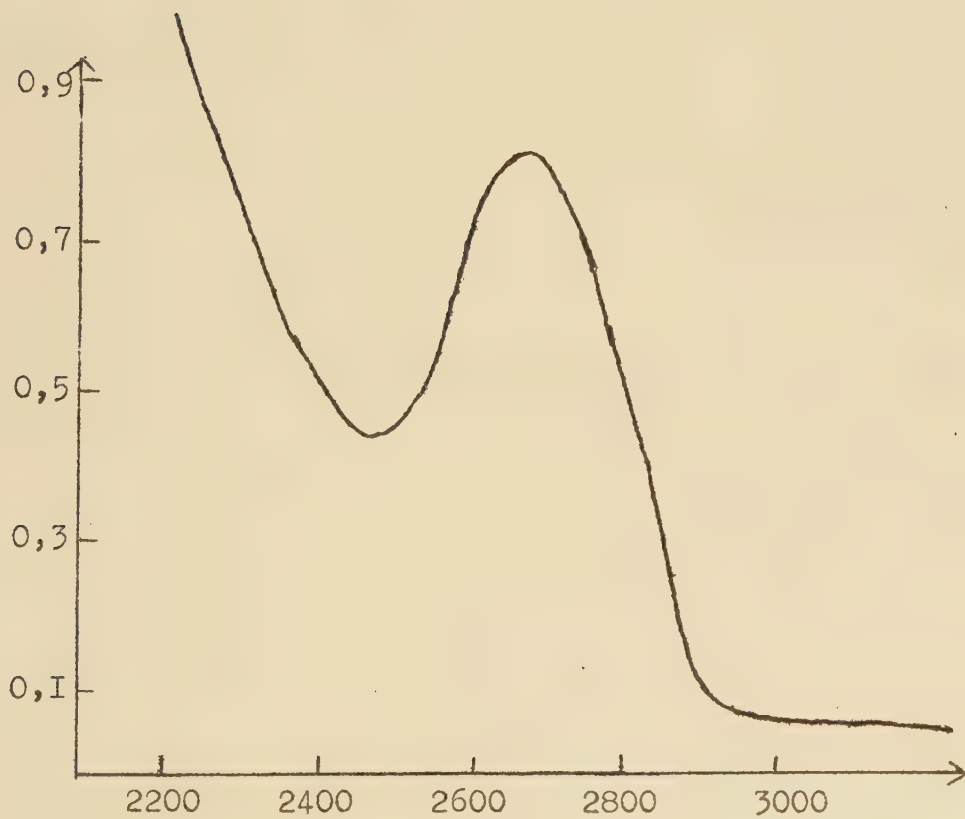
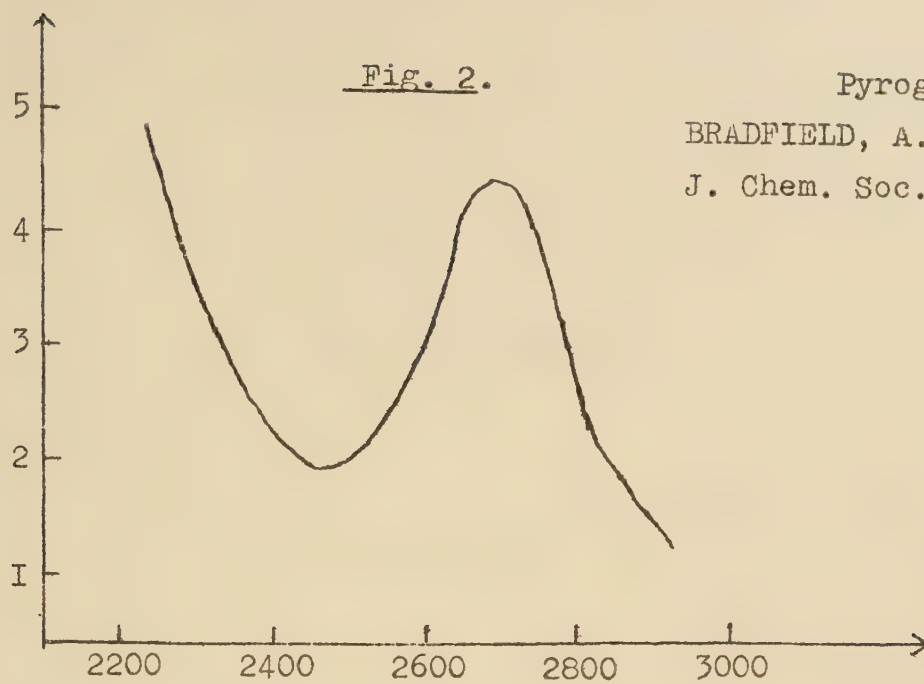
Formule moléculaire : $C_6H_6O_3$

Réaction colorée : Coloration jaune sale - noir au chlorure ferrique.

Quantité obtenue : 0,18 g.

Pyrogallol = Trihydroxy 1-2-3 benzène





PRODUIT N° 3.

Aspect physique : cristaux blancs

Solubilité : soluble dans l'eau. Soluble dans l'alcool.

Point de fusion : 139°

Masse moléculaire : 124

Spectre d'absorption : Figure 3

Analyse élémentaire : C = 58,5 ; H = 4,2 ; N = 11,8 ; O = 25,5

Composition théorique : C = 58,5 ; H = 4,0 ; N = 11,3 ; O = 26,0

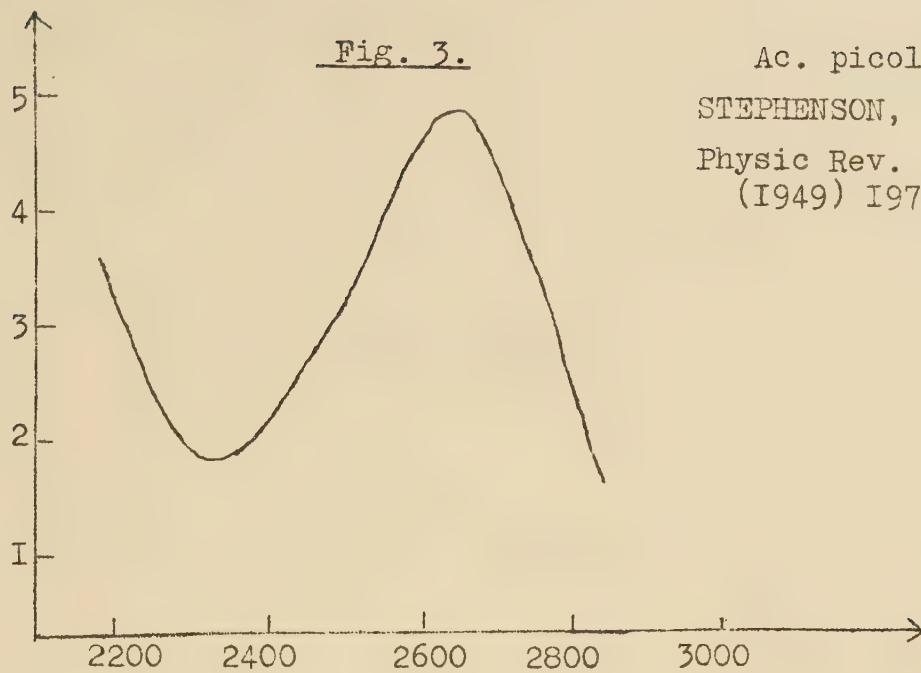
Formule moléculaire : $C_6H_5NO_2$

Essai de mélange positif

Quantité obtenue : 0,32 g

Acide picolique = Acide α pyridine carboxylique

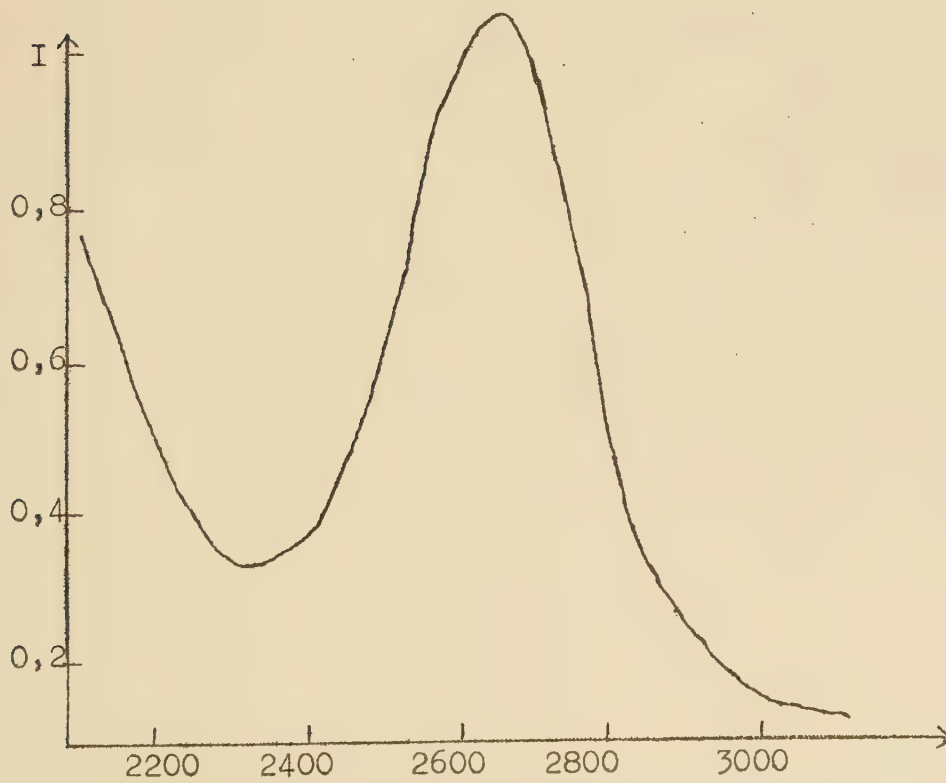




Ac. picolique.

STEPHENSON, H.P.

Physic Rev. (2) 76
(1949) 197.



PRODUIT N° 8.

Aspect physique : fines aiguilles très blanches

Solubilité : peu soluble dans l'alcool

Fluorescence bleue aux U. V.

Point de fusion : 100°

Masse moléculaire : 180

Spectre d'absorption : Figure 4

Analyse élémentaire : C = 93,37 ; H = 6,52

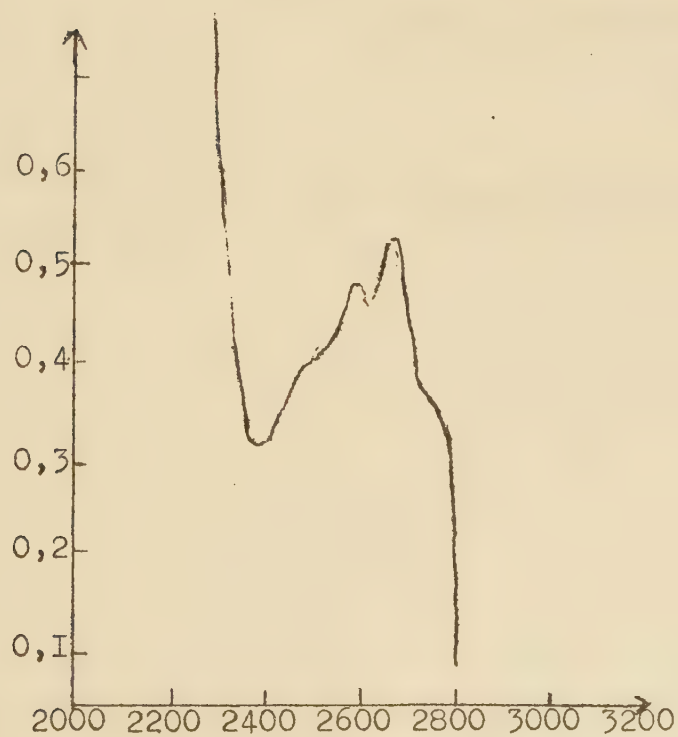
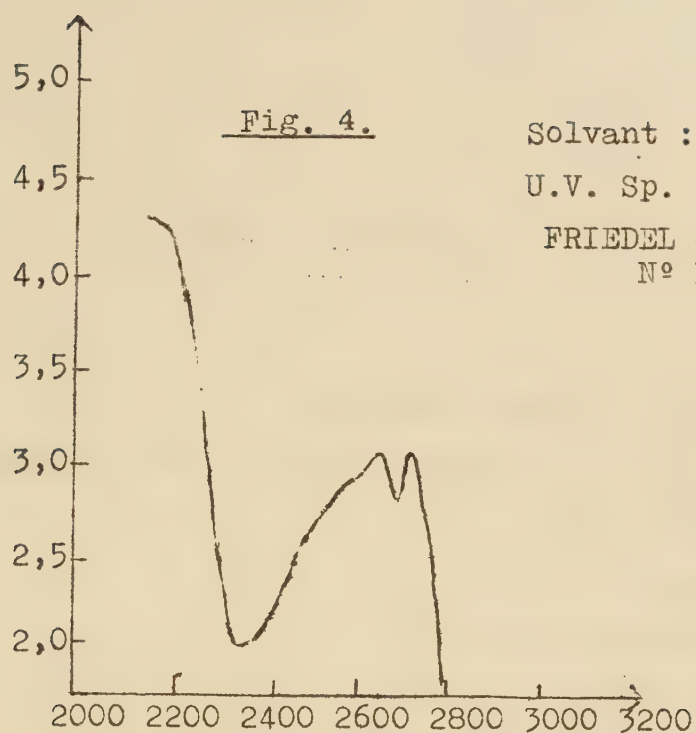
Composition théorique : C = 93,33 ; H = 6,66

Formule moléculaire : C₁₄ H₁₂

Quantité obtenue : 0,25 g.

9-10-dihydroanthracène





PRODUIT N° 14.

Aspect physique : lamelles incolores

Solubilité : soluble dans l'alcool. Insoluble dans le sulfure de carbone

Point de fusion : 167°

Masse moléculaire : 174

Spectre d'absorption : Figure 5

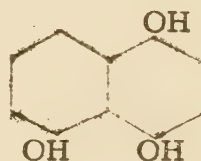
Analyse élémentaire : C = 68,2 % ; H = 5,2 % ; O = 26,3 %

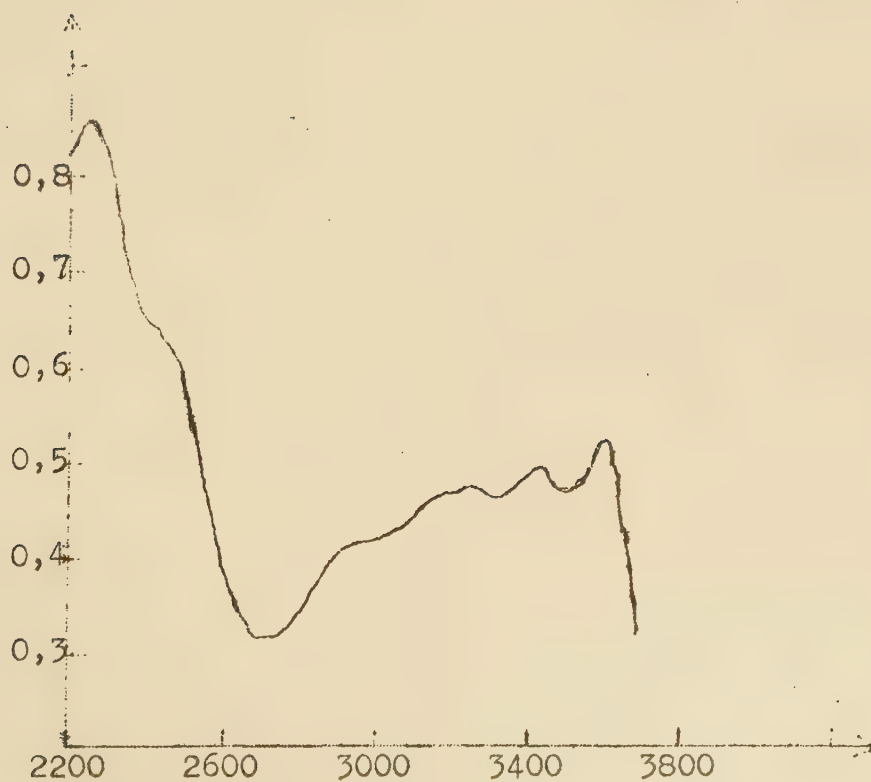
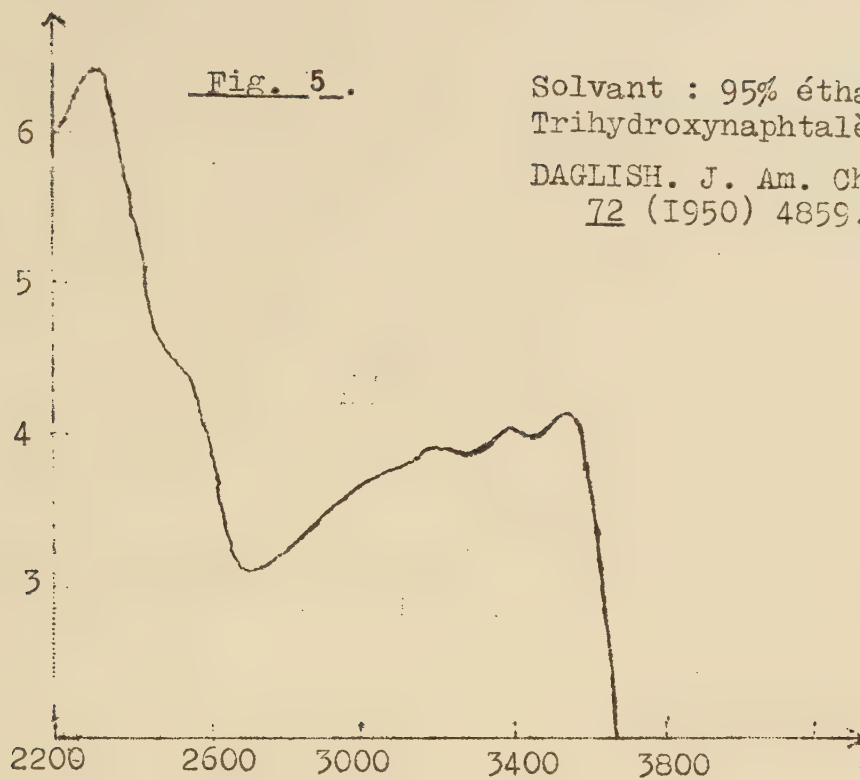
Composition théorique : C = 68,1 % ; H = 4,5 % ; O = 27,4 %

Formule moléculaire : C₁₀H₈O₃

Quantité obtenue : 0,12 g.

Trihydroxynaphtalène 1-4-5





PRODUIT 17.

Aspect physique : Cristaux incolores

Solubilité : soluble dans l'alcool. Insoluble dans le sulfure de carbone.

Point de fusion : 191°

Masse moléculaire : 172

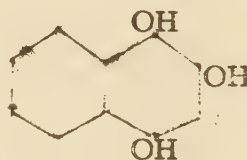
Spectre d'absorption : Figure 6.

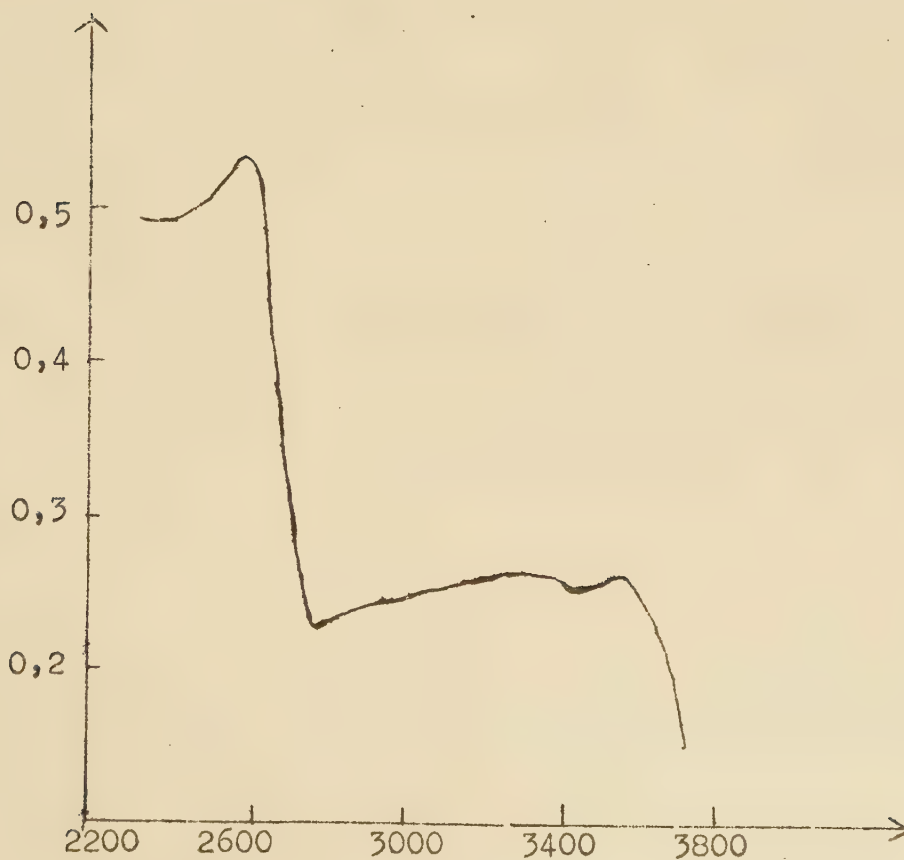
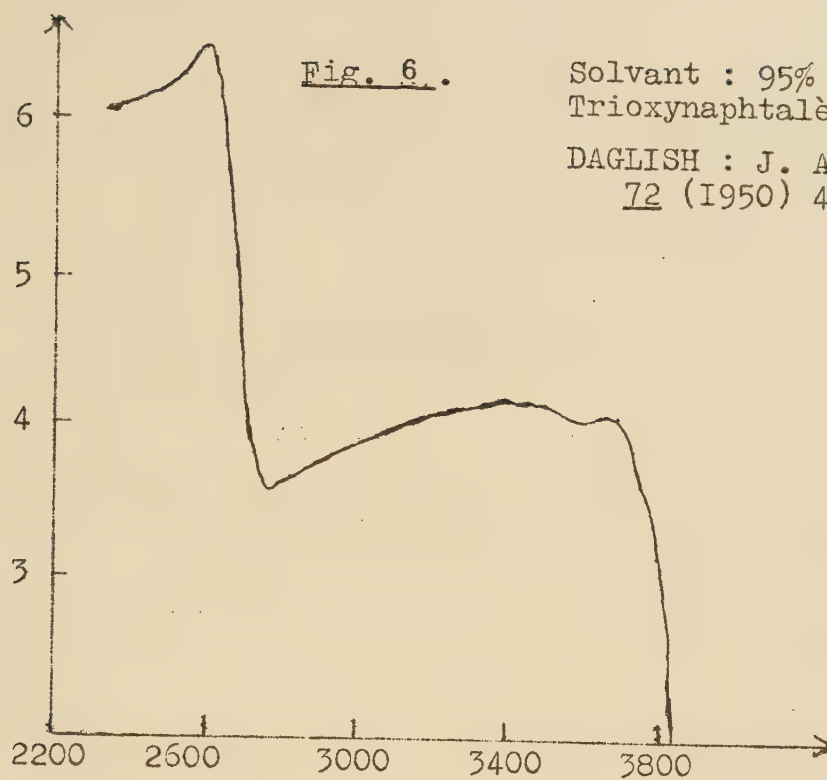
Analyse élémentaire : C = 68,4 % ; H = 5,3 % ; O = 26,3 %

Composition théorique : C = 68,1 % ; H = 4,5 % ; O = 27,4 %

Quantité obtenue : 0,14 g.

Trihydroxynaphtalène 1-2-4





PRODUIT N° 22.

Aspect physique : lamelles incolores à fluorescence bleue aux rayons U. V.

Solubilité : Peu soluble dans l'alcool et le benzène.

Point de fusion : 255°

Masse moléculaire : 228

Spectre d'absorption : Figure 7

Analyse élémentaire : C = 94,25 ; H = 5,2

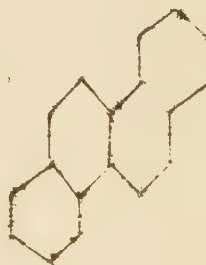
Composition théorique : C = 94,7 ; H = 5,2

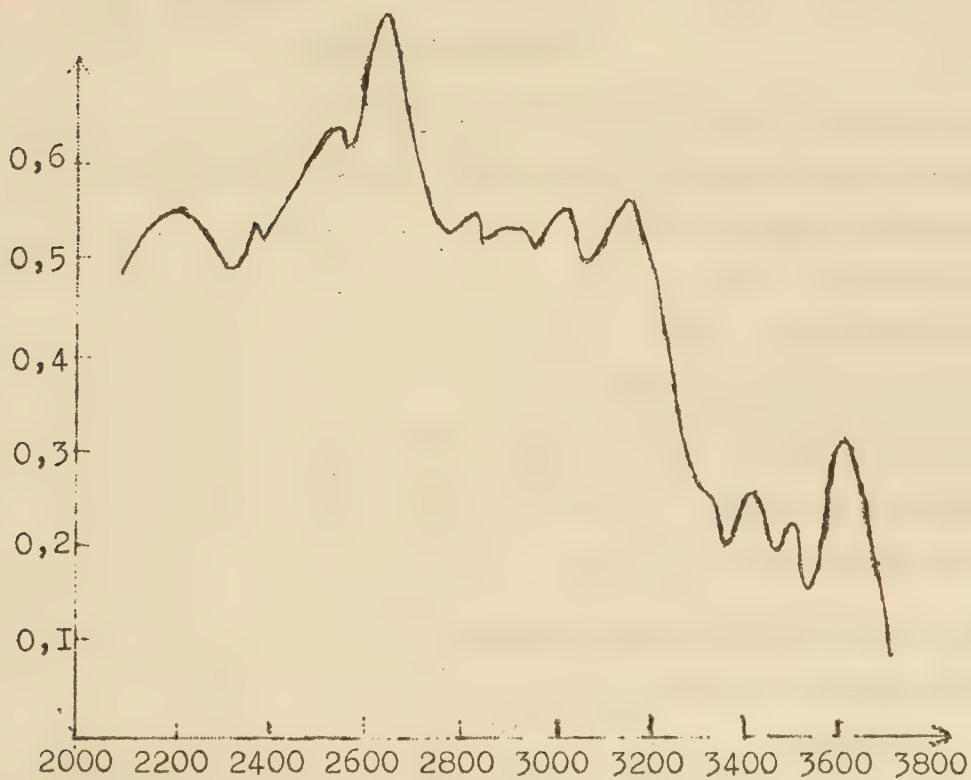
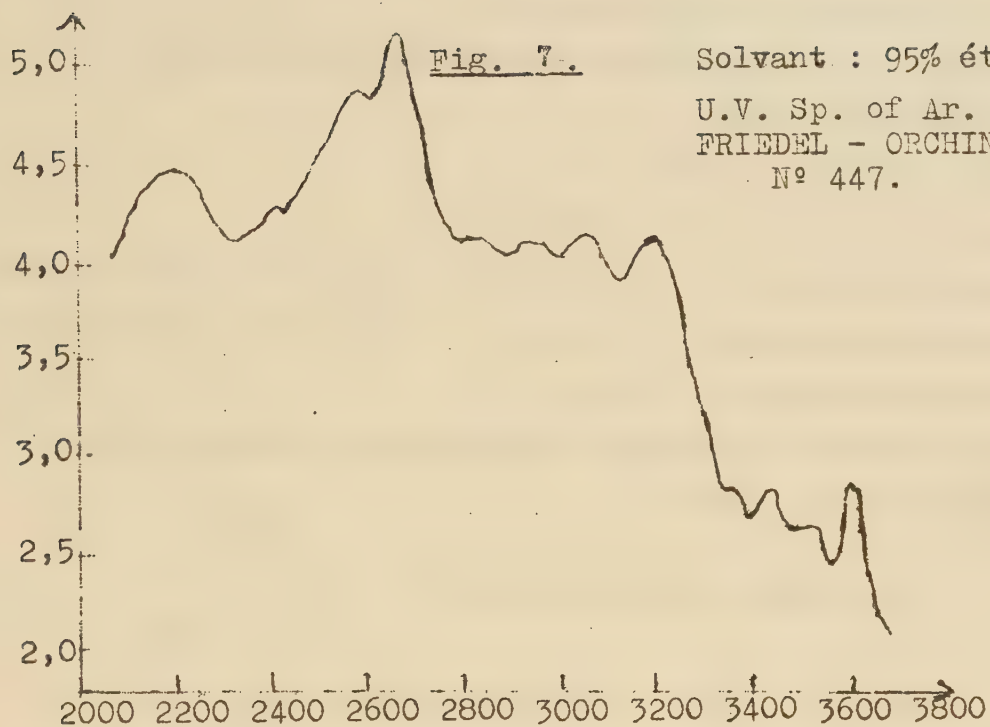
Formule moléculaire : $C_{18}H_{12}$

Donne un picrate avec l'acide picrique : F = 182°

Quantité obtenue : 1,25 g.

Chrysène : 1-2 Benzophénanthrène :





PRODUIT N° 23.

Aspect physique : Cristaux incolores

Solubilité : Peu soluble dans l'eau. Soluble dans l'alcool.

Point de fusion : 191°

Masse moléculaire : 140

Spectre non publié dans la littérature

Analyse élémentaire : C = 60,75 % ; H = 4,7 % ; O = 34,6 %

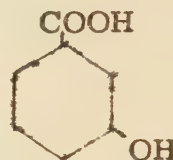
Composition théorique : C = 60,8 % ; H = 4,3 % ; O = 34,7 %

Formule moléculaire : $C_7H_6O_3$

Réaction colorée : coloration verdâtre avec le chlorure ferrique

Quantité obtenue : 0,08 g.

Acide méta-hydroxybenzoïque :



PRODUIT N° 29.

Aspect physique : paillettes légèrement jaunâtres

Solubilité : assez soluble dans l'alcool. Soluble dans l'éther

Fluorescence bleue aux U. V.

Point de fusion : 118°

Masse moléculaire : 162

Spectre d'absorption : Figure 8.

Analyse élémentaire : C = 92,8 ; H = 5,8

Composition théorique : C = 93,9 ; H = 6,0

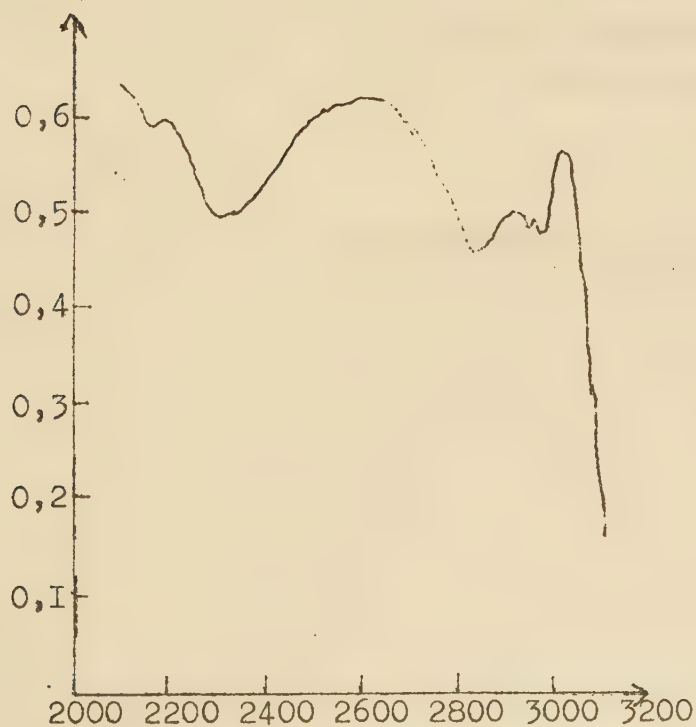
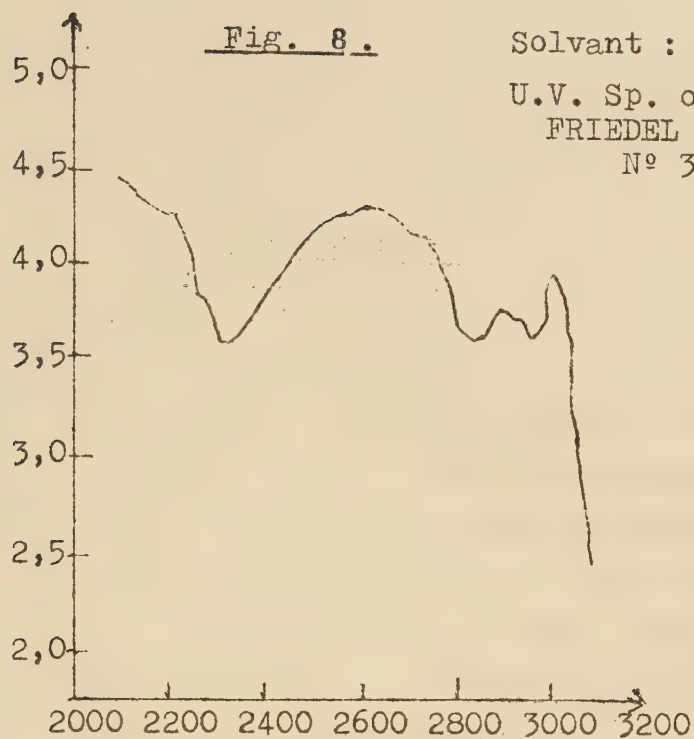
Formule moléculaire : $C_{13}H_{10}$

Donne un picrate avec l'acide picrique

Quantité obtenue : 1,28 g.

Fluorène :





PRODUIT N° 34.

Aspect physique : cristaux incolores

Solubilité : soluble dans l'alcool

Fluorescence bleu-vert aux U. V.

Point de fusion : 78,5°

Masse moléculaire : 192

Spectre d'absorption : Figure 9.

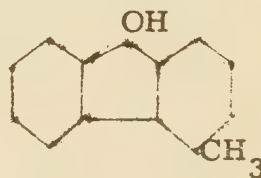
Analyse élémentaire : C = 86 ; H = 5,8 ; O = 8,2

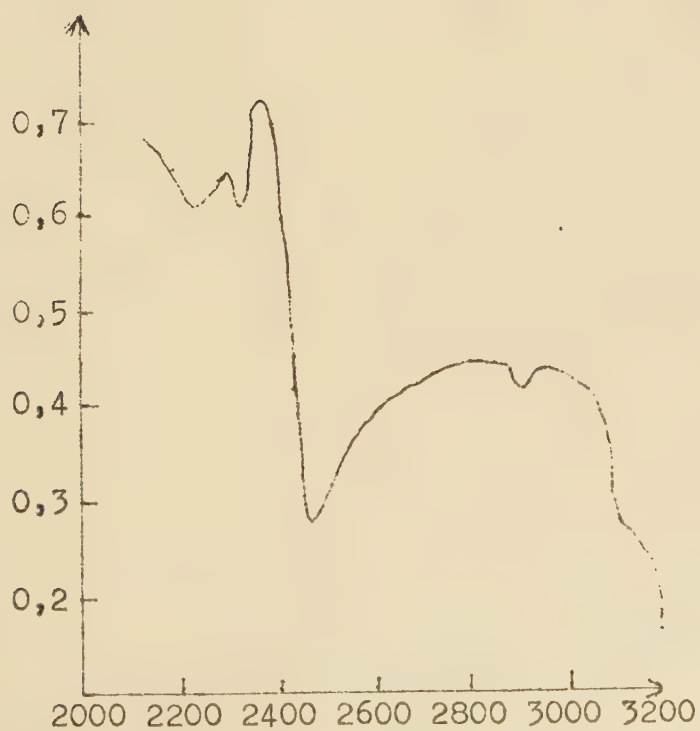
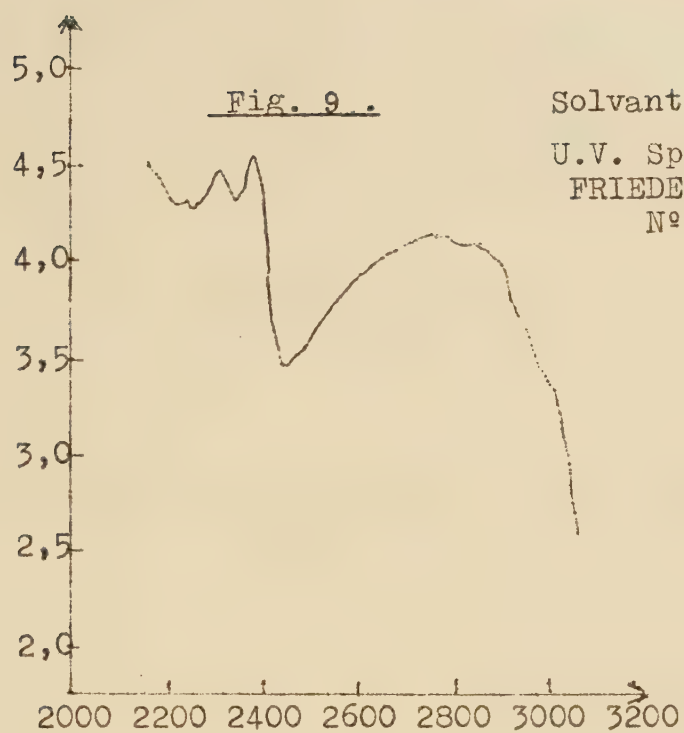
Composition théorique : C = 85,7 ; H = 6,1 ; O = 8,2

Formule moléculaire : $C_{14}H_{12}O$

Quantité obtenue : 0,06 g.

9 hydroxy-4-méthylfluorène :





PRODUIT N° 35.

Aspect physique : paillettes grisâtres. Odeur légèrement piquante.

Solubilité : Soluble dans l'alcool et l'éther.

Point de fusion : 54°

Masse moléculaire : 120

Spectre d'absorption : Figure 10.

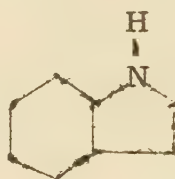
Analyse élémentaire : C = 81,6 ; H = 6,1 ; N = 12,3

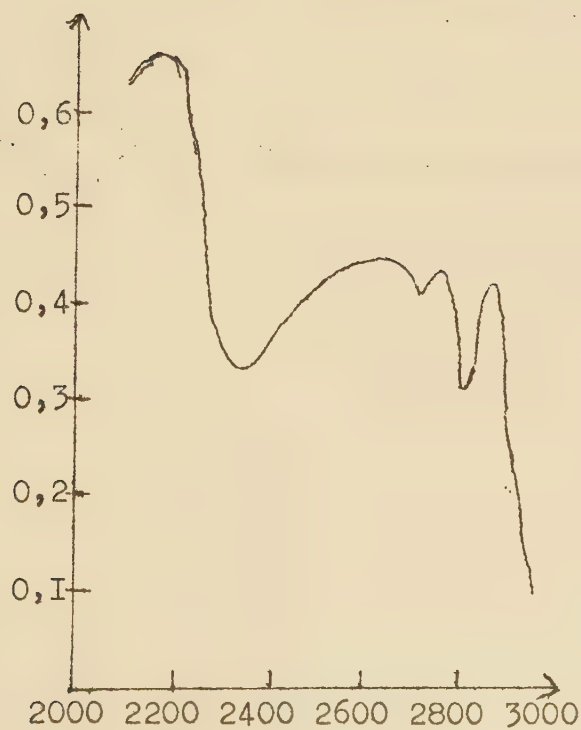
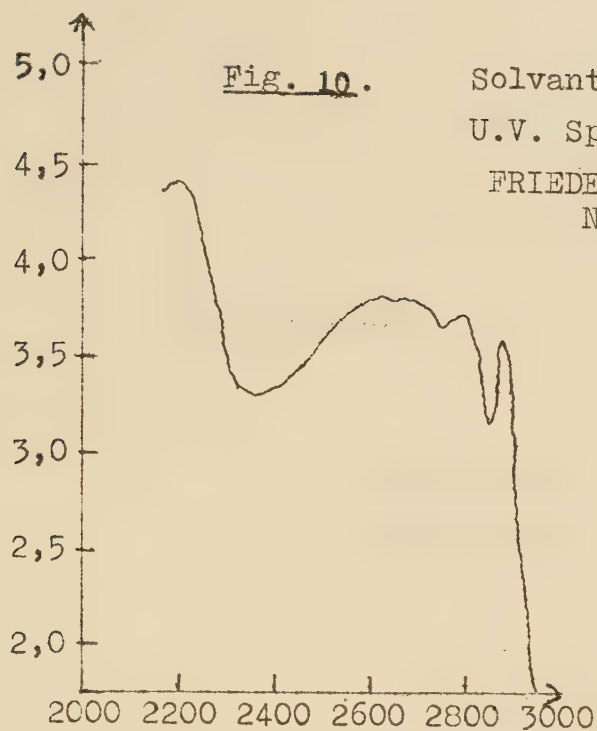
Composition théorique : C = 82,1 ; H = 5,9 ; N = 11,9

Formule moléculaire : C_8H_7N

Quantité obtenue : 0,36 g.

Indole :





PRODUIT N° 38.

Aspect physique : cristaux blancs

Solubilité : soluble dans l'alcool

Point de fusion : 86°

Masse moléculaire : 328

Spectre d'absorption : Figure 11.

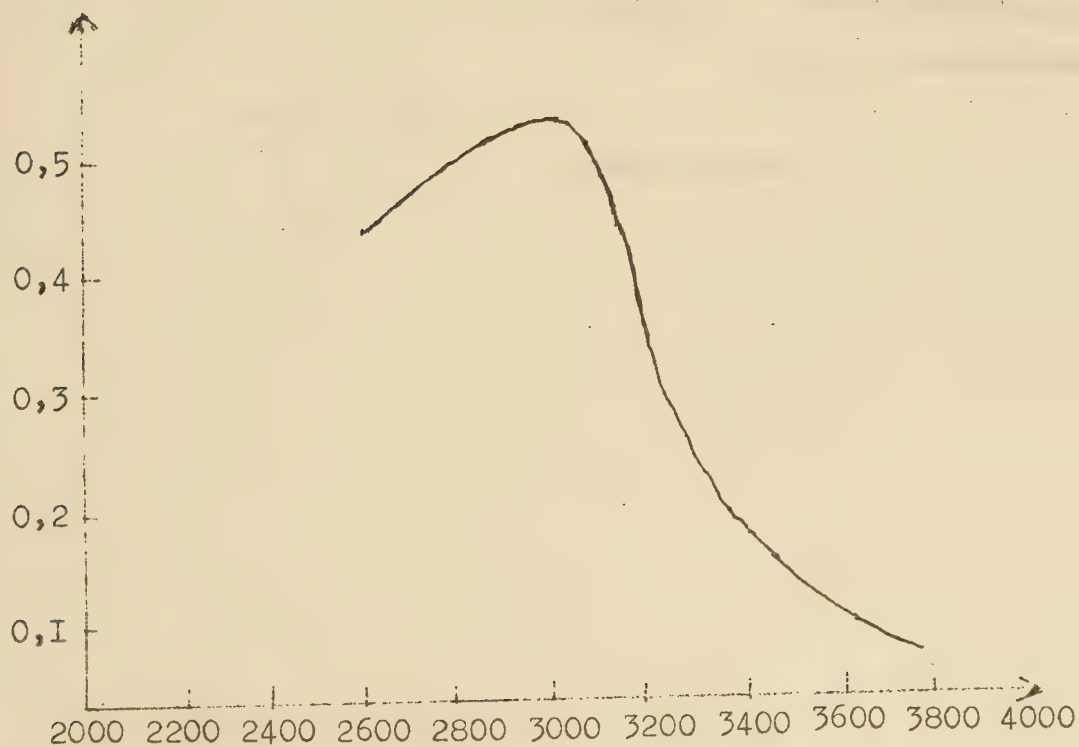
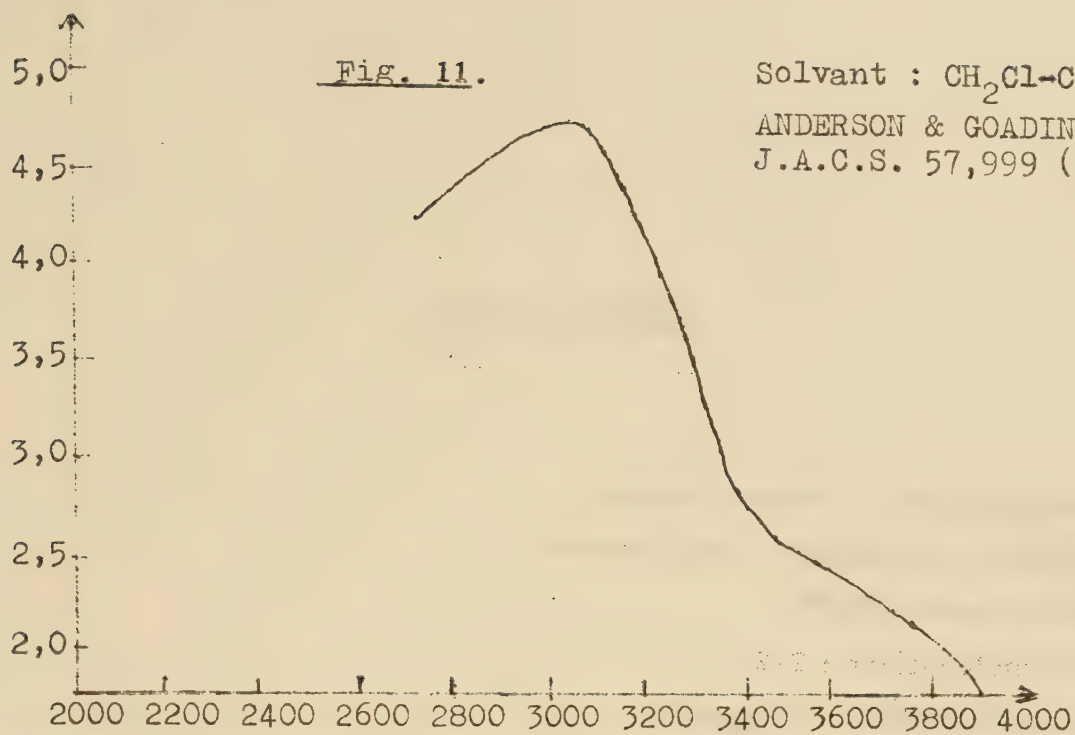
Analyse élémentaire : C = 89,9 ; H = 5,5 ; O = 4,6

Composition théorique : C = 89,8 ; H = 5,3 ; O = 4,8

Formule moléculaire : $C_{25}H_{18}O$

Quantité obtenue : 0,12 g.





PRODUIT N°39.

Aspect physique : Cristaux jaunes.

Solubilité : peu soluble dans l'alcool.

Point de fusion : 282°

Masse moléculaire : 212

Spectre d'absorption : Figure 12.

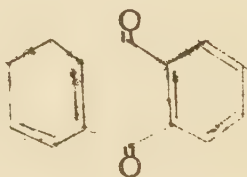
Analyse élémentaire : C = 80,8 ; H = 3,7 ; O = 15,5

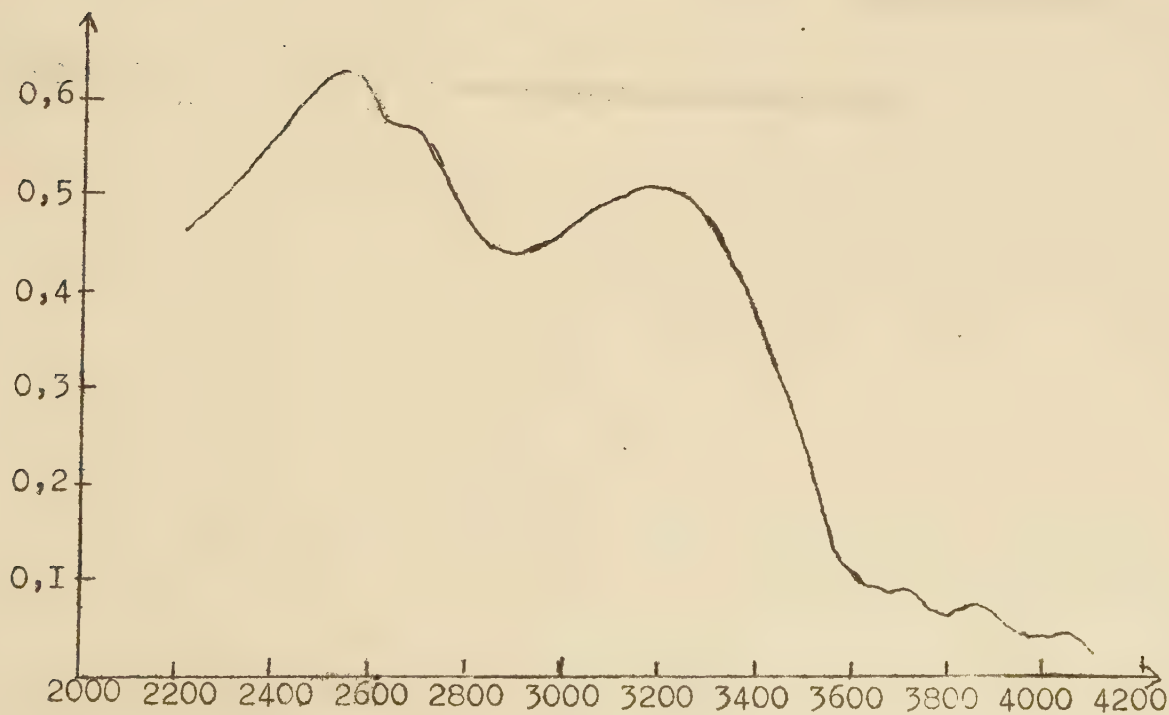
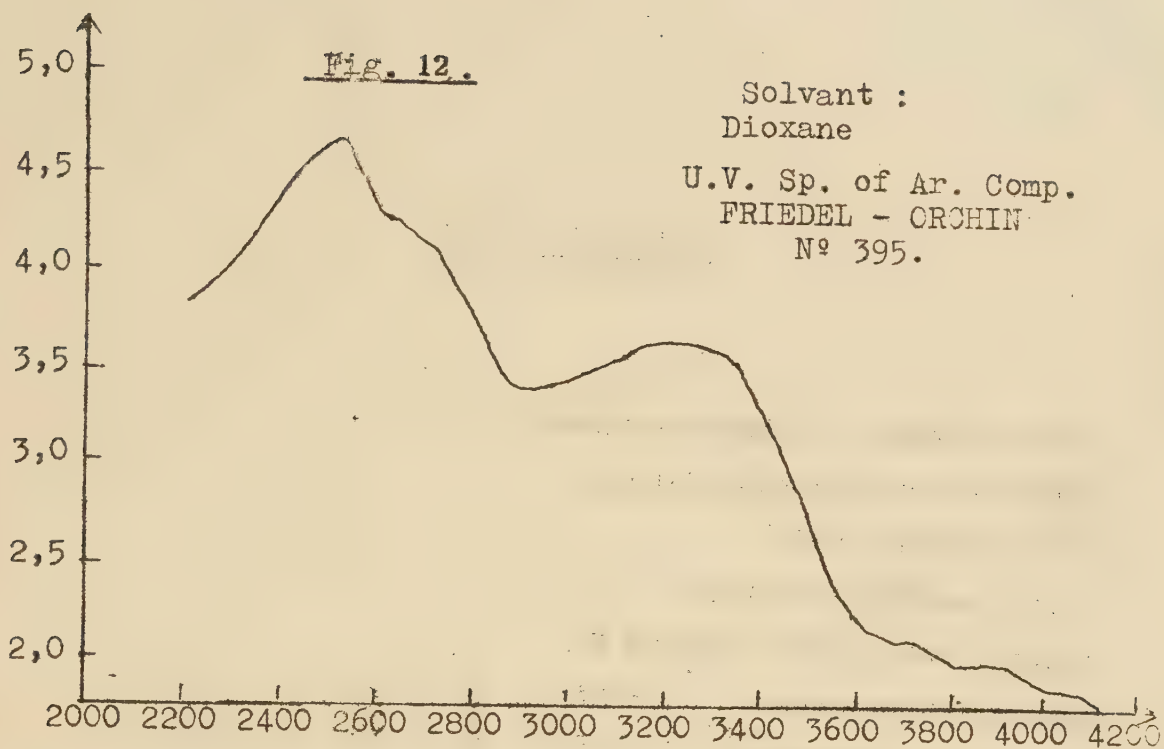
Composition théorique : C = 81,2 ; H = 3,8 ; O = 15,0.

Formule moléculaire : $C_{14}H_8O_2$

Quantité obtenue : 0,43 g.

Anthraquinone :





PRODUIT N° 41.

Aspect physique : cristaux incolores

Solubilité : soluble dans l'alcool.

Point de fusion : 63°

Masse moléculaire : 208

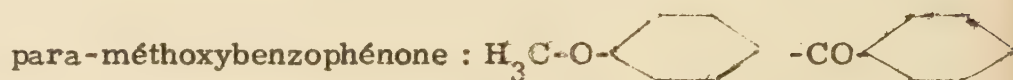
Spectre d'absorption : Figure 13.

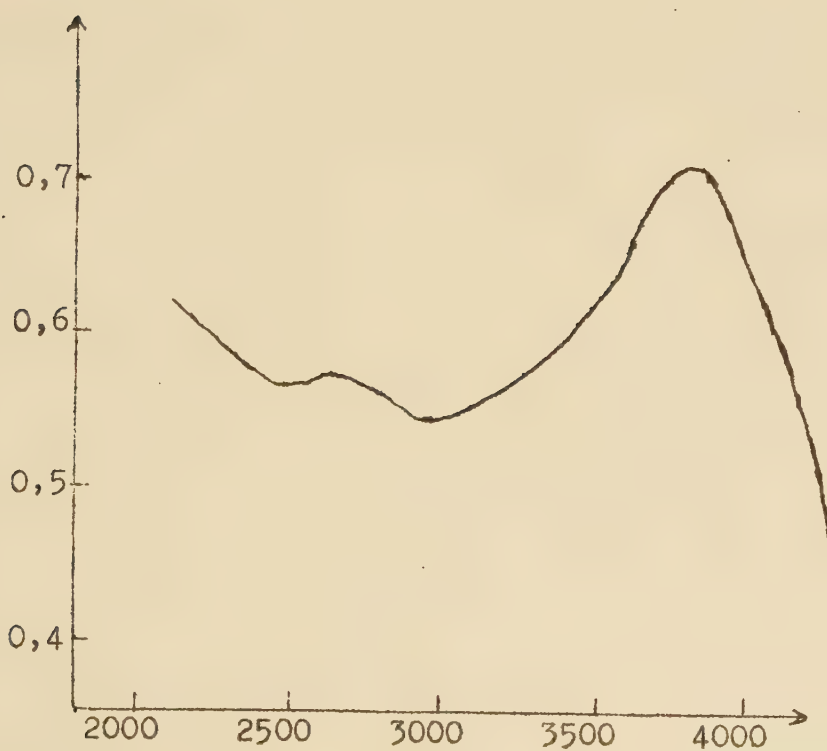
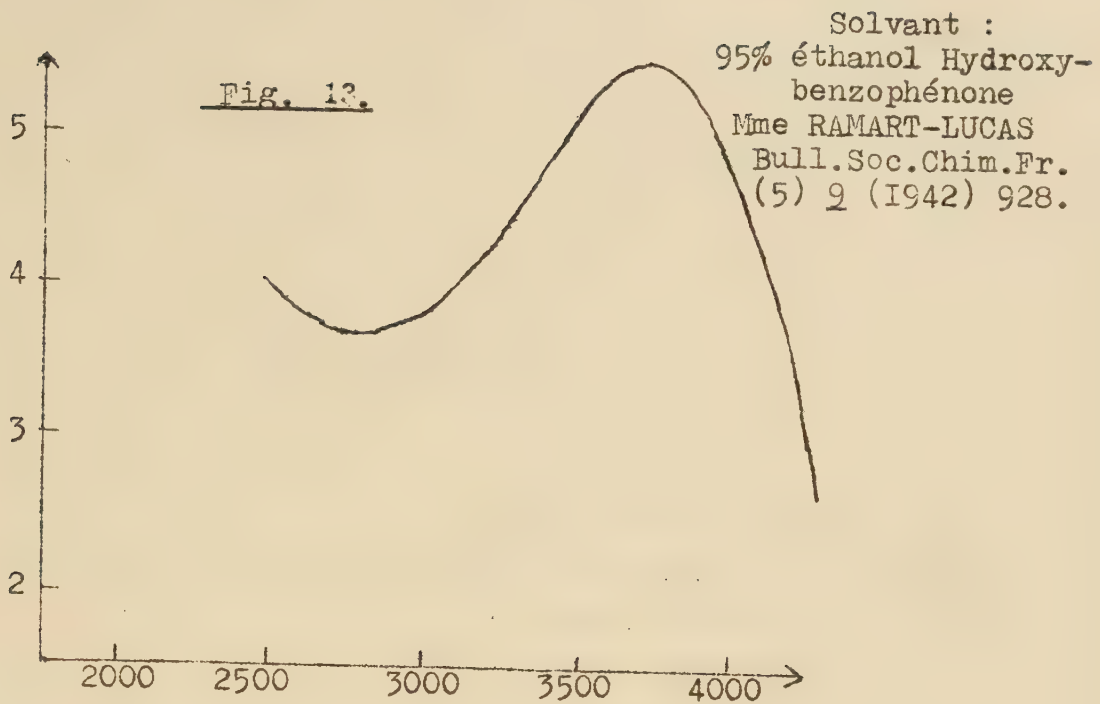
Analyse élémentaire : C = 78,4 ; H = 5,8 ; O = 15,8

Composition théorique : C = 79,2 ; H = 5,7 ; O = 15,9

Formule moléculaire : $C_{14}H_{12}O_2$

Quantité obtenue : 0,05 g.





PRODUIT N° 42.

Aspect physique : cristaux bruns.

Solubilité : peu soluble dans l'alcool. Soluble dans la pyridine.

Fluorescence bleue en solution.

Point de fusion : 246°

Masse moléculaire : 222

Spectre d'absorption : Figure 14.

Analyse élémentaire : C = 86,5 ; H = 4,3 ; O = 9,2

Composition théorique : C = 87,0 ; H = 4,5 ; O = 8,5

Formule moléculaire : $C_{16}H_{10}O$

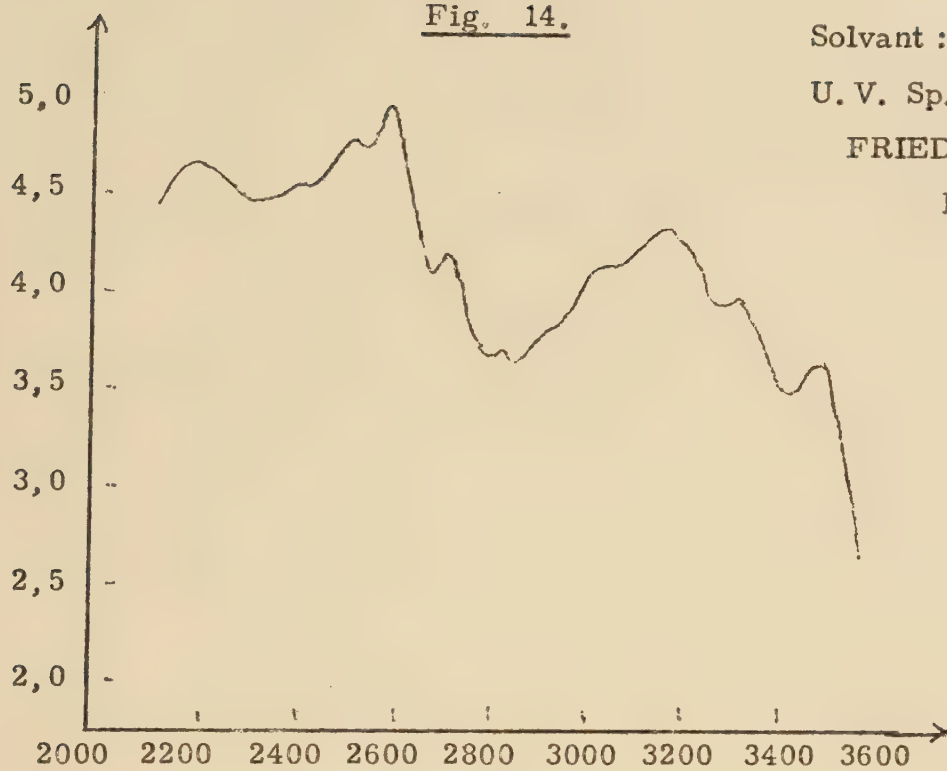
Quantité obtenue : 0,18 g.

Brazan



Fig. 14.

Solvant : 95 % éthanol
U. V. Sp. of Ar. Comp.
FRIEDEL - ORCHIN
N° 435.



PRODUIT N° 43.

Aspect physique : paillettes gris-blanc

Solubilité : peu soluble dans l'alcool. Très soluble dans l'éther.

Fluorescence bleue.

Point de fusion : 86°.

Masse moléculaire : 170.

Spectre d'absorption : Figure 15.

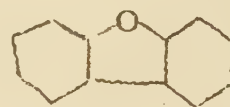
Analyse élémentaire : C = 85,8 ; H = 5,0 ; O = 9,2.

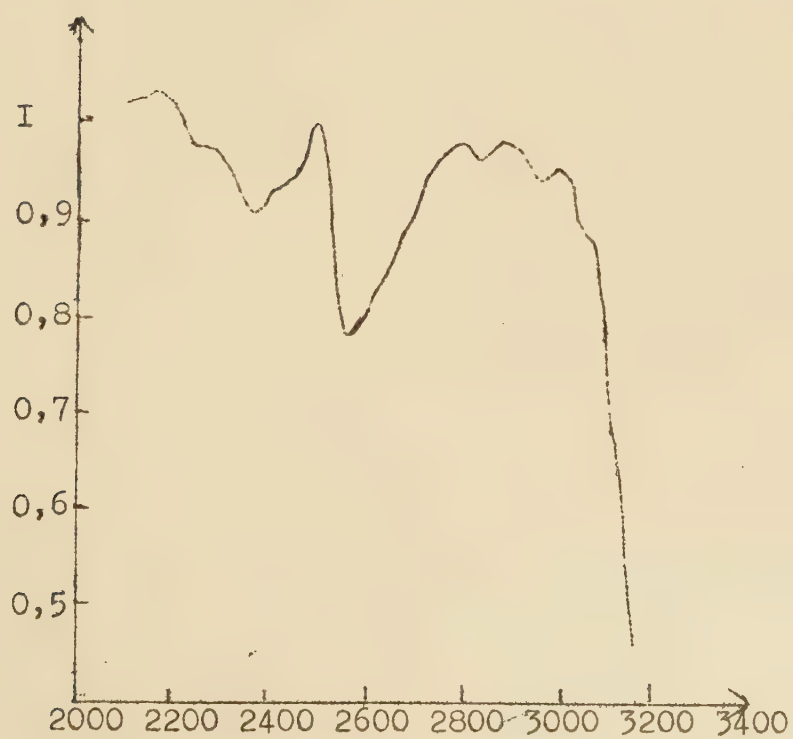
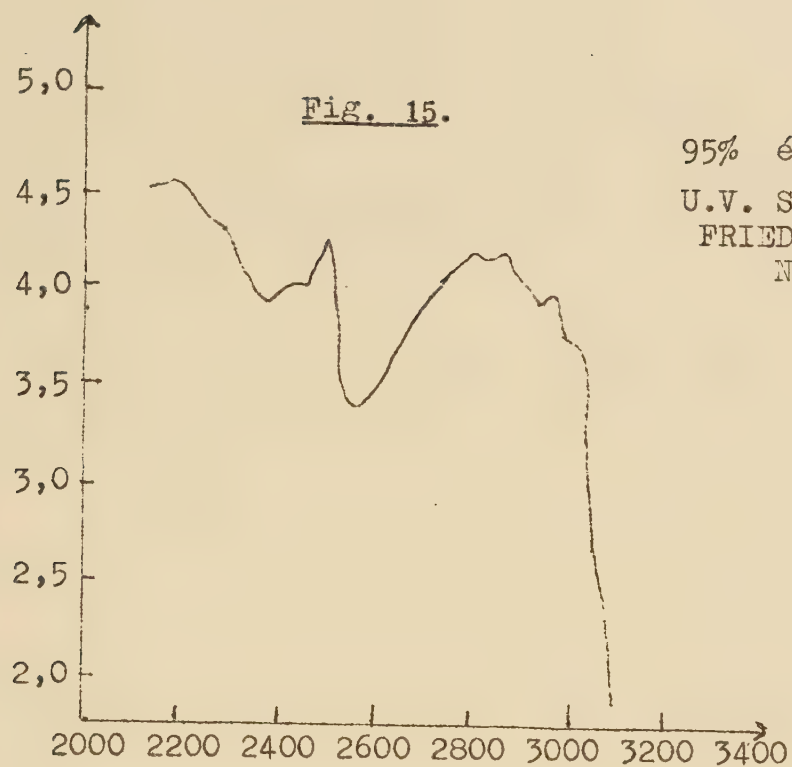
Composition théorique : C = 85,7 ; H = 5,4 ; O = 8,7.

Formule moléculaire : $C_{12}H_8O$

Quantité obtenue : 0,05 g.

Diphénylène oxyde = dibenzofuranne





PRODUIT N° 44.

Aspect physique : cristaux incolores.

Solubilité : peu soluble dans l'alcool. Très soluble dans la pyridine.

Fluorescence verte.

Point de fusion : 205°.

Masse moléculaire : 184

Spectre d'absorption : Figure 16.

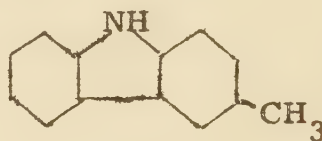
Analyse élémentaire : C = 85,8 ; H = 5,9 ; N = 8,1.

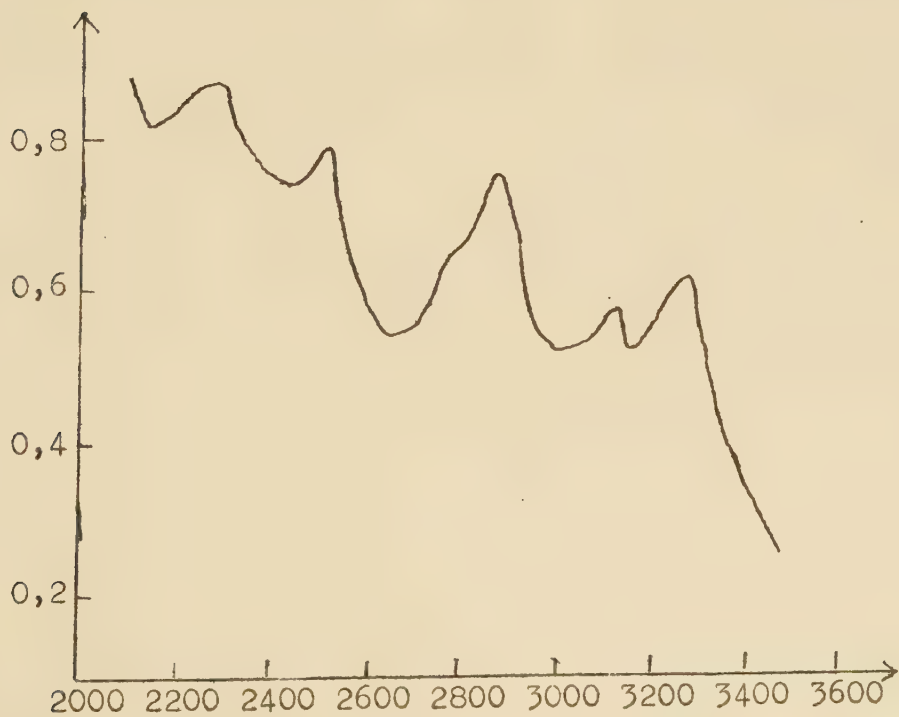
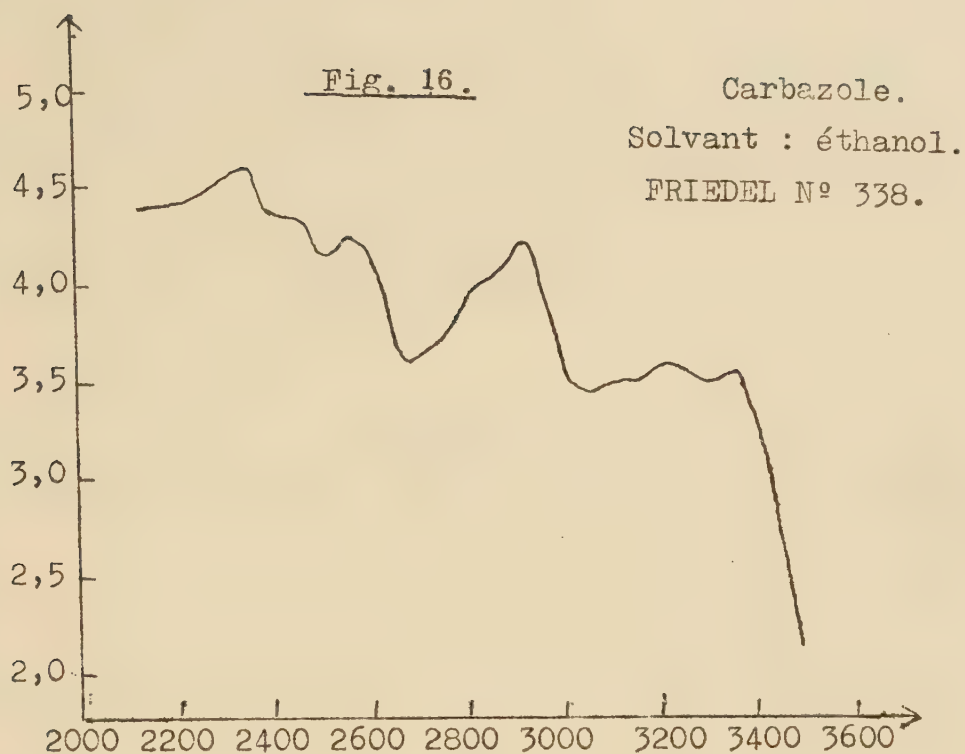
Composition théorique : C = 86,1 ; H = 6,0 ; N = 7,7.

Formule moléculaire : $C_{13}H_{11}N$

Quantité obtenue : 0,08 g.

3 méthyl-carbazole :





PRODUIT N° 48.

Aspect physique : cristaux jaune-pâle.

Solubilité : peu soluble dans l'alcool. Très soluble dans l'éther.

Point de fusion : 148°

Masse moléculaire : 198.

Spectre d'absorption : Figure 17.

Analyse élémentaire : C = 94,8 ; H = 4,9

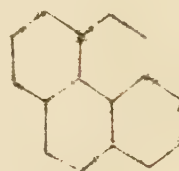
Composition théorique : C = 95,0 ; H = 4,95.

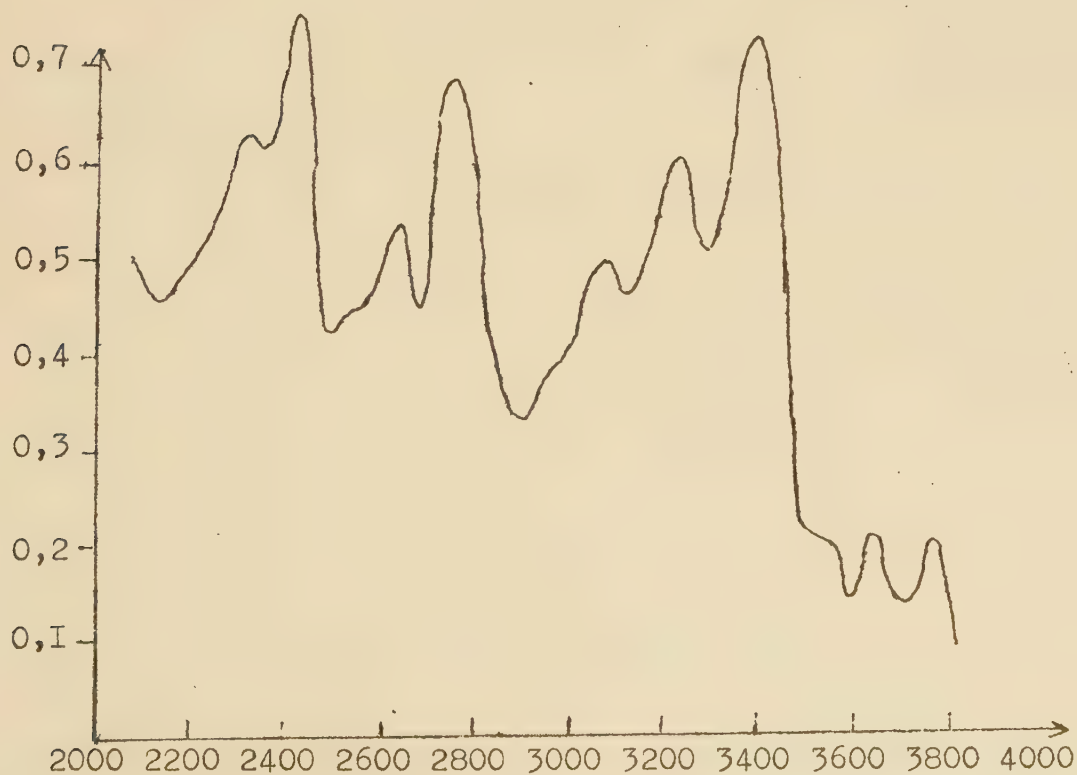
Formule moléculaire : C₁₆H₁₀.

Point de fusion du picrate correspondant : 134°

Quantité obtenue : 0,83 g.

Pyrène : benzo [d e f] phénanthrène





PRODUIT N° 49.

Aspect physique : cristaux blancs.

Solubilité : peu soluble dans l'alcool. Soluble dans l'éther.

Point de fusion : 100°

Masse moléculaire : 182.

Spectre d'absorption : Figure 18.

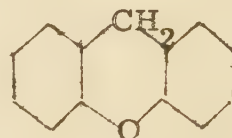
Analyse élémentaire : C = 85 ; H = 5,7 ; O = 9,3.

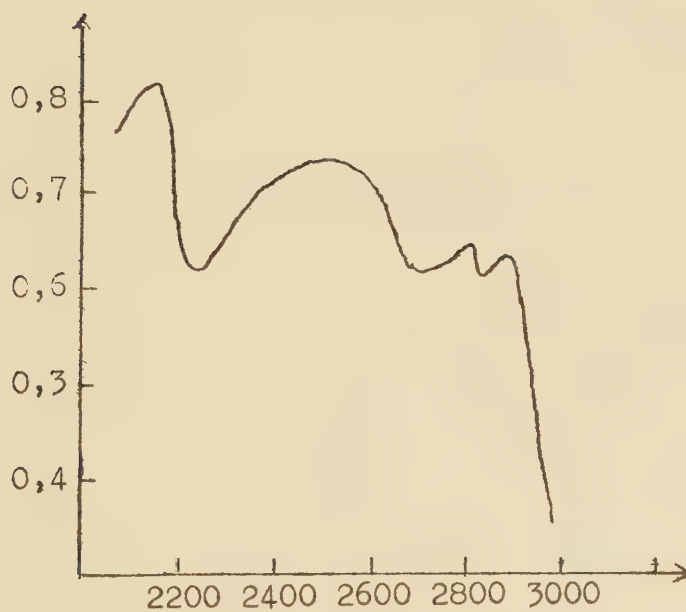
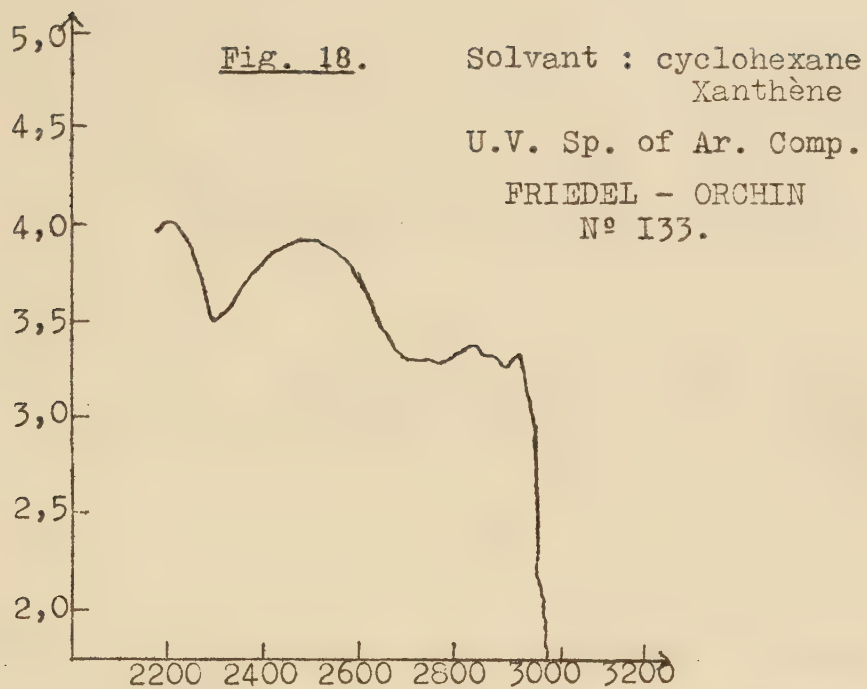
Composition théorique : C = 85,7 ; H = 5,4 ; O = 8,7.

Formule moléculaire : $C_{13}H_{10}O$

Quantité obtenue : 0,52 g.

Xanthène = diphénylméthane oxyde





PRODUIT N° 50.

Aspect physique : cristaux jaunâtres.

Solubilité : Très solubles dans l'alcool et l'éther.

Point de fusion : 117°

Masse moléculaire : 148.

Spectre d'absorption : Figure 19.

Analyse élémentaire : C = 71,1 ; H = 7,2 ; O = 21,7

Composition théorique : C = 72 ; H = 6,6 ; O = 21,4

Formule moléculaire : $C_9H_{10}O_2$

Quantité obtenue : 0,04 g.

5-6 dihydroxyhydrindène :

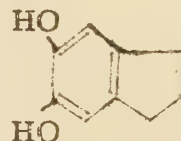
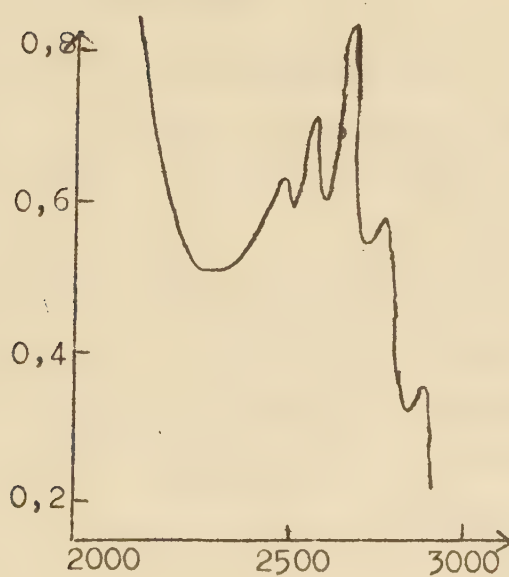
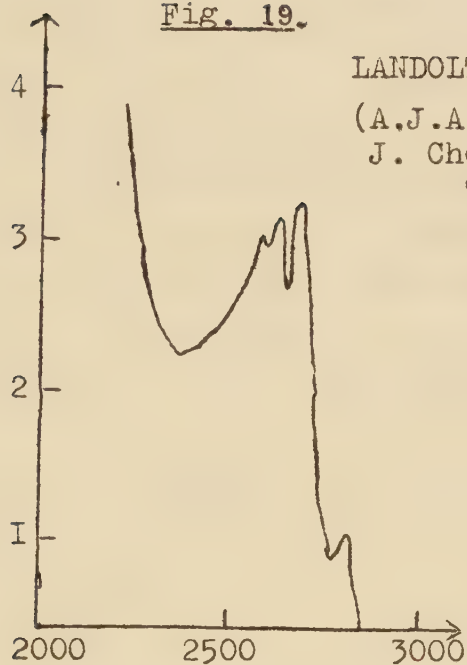


Fig. 19.

Hydrindène.

LANDOLT Abb. 196.

(A.J.A. De GOUVEIA
J. Chem. Soc. 1934
901).



PRODUIT N° 51.

Aspect physique : cristaux rouge-bruns.

Solubilité : peu soluble dans l'alcool. Assez soluble dans la pyridine.

Fluorescence jaunâtre.

Point de fusion : 184°

Masse moléculaire : 296.

Spectre non publié dans la littérature.

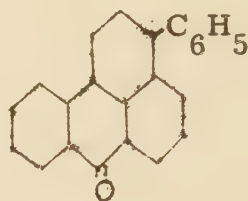
Analyse élémentaire : C = 90,3 ; H = 4,2 ; O = 5,4.

Composition théorique : C = 90,2 ; H = 4,5 ; O = 5,1.

Formule moléculaire : $C_{23}H_{13}O$

Quantité obtenue : 0,06 g.

1 phényl-benzanthrone



PRODUIT N° 53.

Aspect physique : cristaux blanc-gris.

Solubilité : soluble dans l'alcool et l'acétone.

Point de fusion : 156°.

Masse moléculaire : 222.

Spectre d'absorption : non publié dans la littérature.

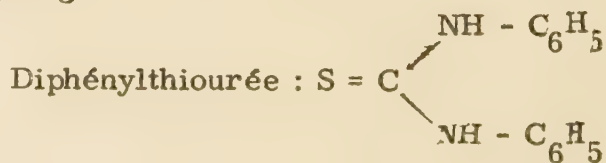
Analyse élémentaire : C = 67,8 ; H = 5,4 ; N = 12,3 ; S = 14,5.

Composition théorique : C = 68,4 ; H = 5,2 ; N = 12,2 ; S = 14,2.

Formule moléculaire : $C_{13}H_{12}N_2S$

Essai de mélange positif.

Quantité obtenue : 3,42 g.



PRODUIT N° 57.

Aspect physique : cristaux blanc - jaunâtres.

Solubilité : très peu soluble dans l'éther. Peu soluble dans l'alcool.

Point de fusion : 296°

Spectre non publié dans la littérature.

Masse moléculaire : 195.

Analyse élémentaire : C = 80,0 ; H = 4,6 ; N = 7,0 ; O = 8,1.

Composition théorique : C = 80,0 ; H = 4,6 ; N = 7,1 ; O = 8,2.

Forme moléculaire : $C_{13}H_9ON$

Quantité obtenue : 0,12 g.

Phénanthridone = Dihydrohétéoacridine.

PRODUIT N° 56.

Aspect physique : cristaux blancs.

Solubilité : soluble dans l'alcool et l'éther.

Point de fusion : 140°

Masse moléculaire : 252

Spectre d'absorption : Figure 20.

Analyse élémentaire : C = 82,5 ; H = 4,8 ; O = 12,7.

Composition théorique : C = 82,2 ; H = 4,8 ; O = 12,4.

Formule moléculaire : $C_{17}H_{12}O_2$

Quantité obtenue : 0,06 g.

2-6 diphényl- γ -pyrone

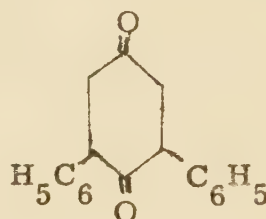
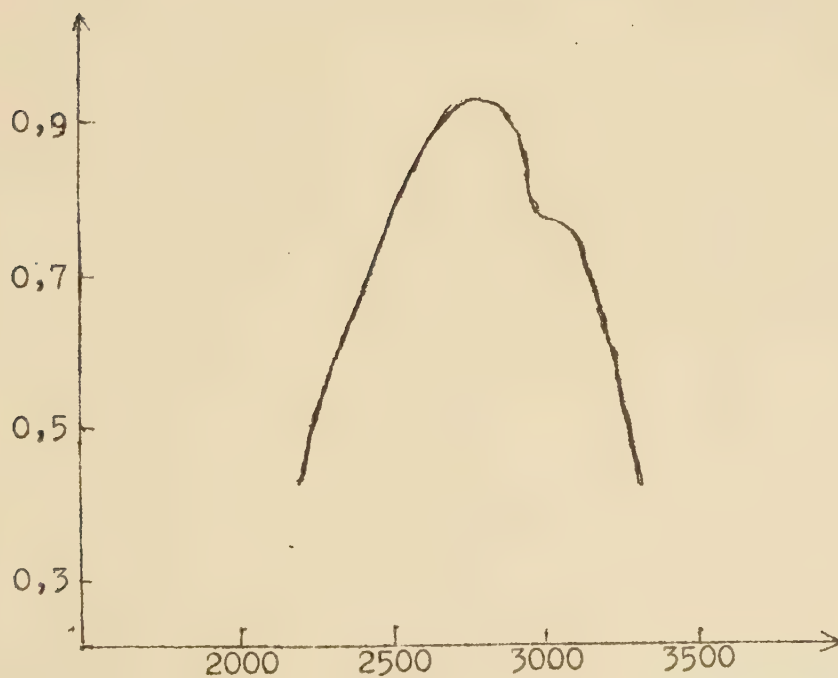
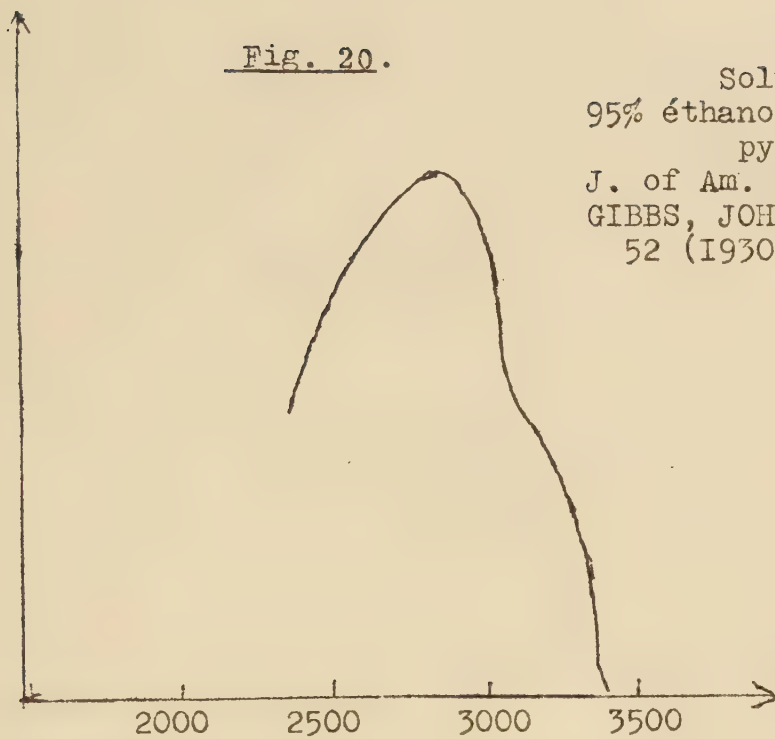


Fig. 20.

Solvent :
95% éthanol 2-6 diméthyl-
pyrone.
J. of Am. Chem. Soc.
GIBBS, JOHNSON, HUGHES,
52 (1930) 4895.



PRODUIT N° 59.

Aspect physique : cristaux brunâtres.

Solubilité : soluble dans l'éther et l'alcool.

Point de fusion : 269° , sublimable.

Masse moléculaire : 182.

Spectre d'absorption : Figure 21.

Analyse élémentaire : C = 77,1 ; H = 5,3 ; O = 17,6.

Composition théorique : C = 77,4 ; H = 5,3 ; O = 17,3.

Formule moléculaire : $C_{18}H_{10}O_2$

Quantité obtenue : 0,14 g.

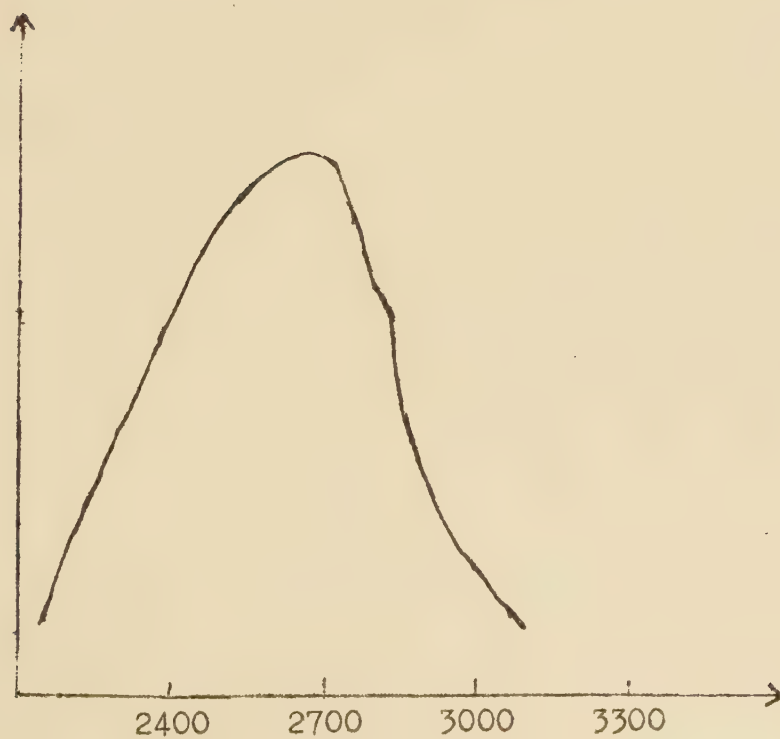
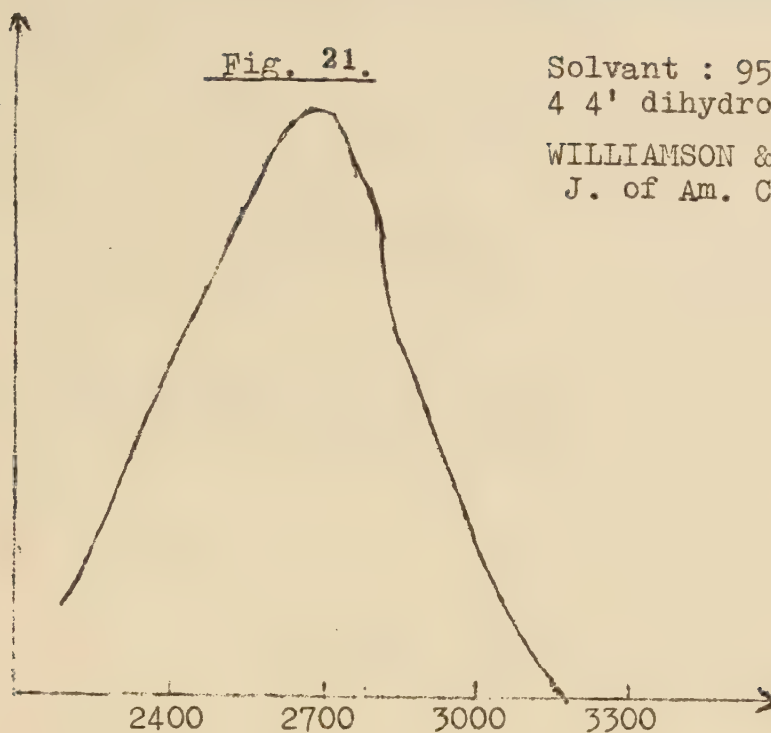
4 4' ou p.p' diphénol



Fig. 21.

Solvant : 95% éthanol
4 4' dihydroxybiphényle

WILLIAMSON & H. RODEBUSH
J. of Am. Chem. Soc.



II - COMPOSES IDENTIFIES GRÂCE A LEUR SPECTRE D'ABSORPTION.

PRODUIT N° 32.

Aspect physique : cristaux blancs à fluorescence bleue en lumière U. V.

Solubilité : assez soluble dans l'alcool.

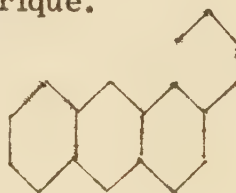
Point de fusion : 160°

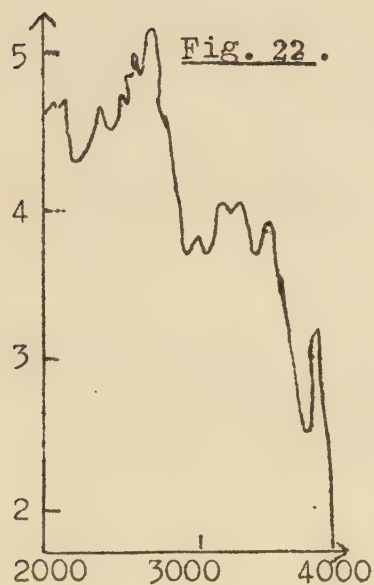
Masse moléculaire : 230.

Spectre d'absorption : Figure 22.

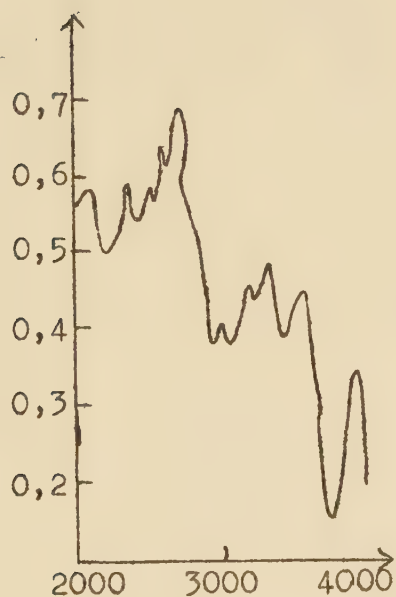
Coloration rouge avec l'acide sulfurique.

Tétraphène :





Tétraphène.
Clar. Ar. Kohlen Wass.
Abb. 42
Solvant : éthanol 95%
jusqu'à 2750 Å puis
benzène.



PRODUIT N° 45.

Aspect physique : cristaux jaunes à fluorescence jaune sale en lumière ultra-violette.

Solubilité : assez soluble dans l'alcool.

Point de fusion : 122°

Masse moléculaire : 150.

Spectre d'absorption : Figure 23.

Biphénylène :



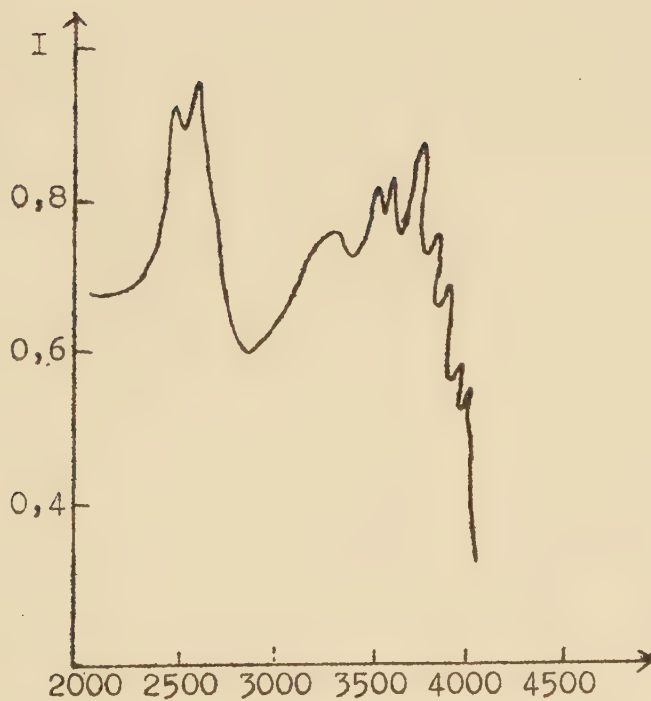
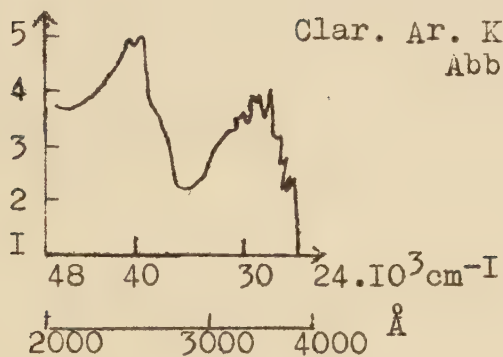
Fig. 23.

Diphénylène.

Solvant : Hexane .

Clar. Ar. Kohlen Wass.

Abb. 70.



PRODUIT N° 54.

Aspect physique : cristaux incolores à fluorescence bleue en lumière ultra-violette.

Solubilité : très soluble dans l'éther. Peu soluble dans l'alcool.

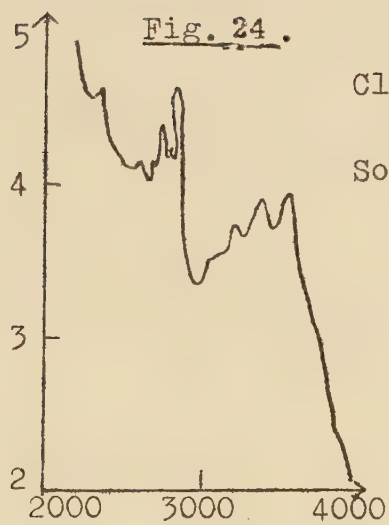
Point de fusion : 110°

Masse moléculaire : 186.

Spectre d'absorption : Figure 24.

Fluoranthène :

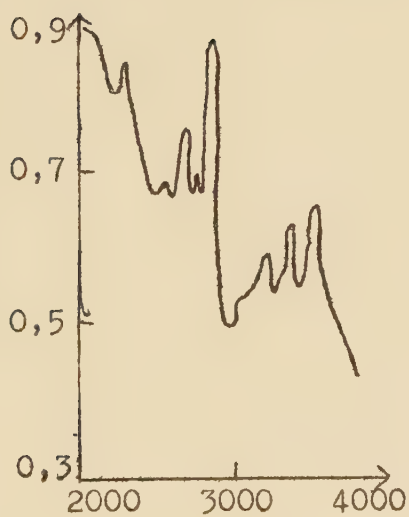




Fluoranthène.

Clar. Ar. Kohlen Wass.
Abb. II8.

Solvant : éthanol 95%.



PRODUIT N° 58.

Aspect physique : cristaux jaune pâle à fluorescence jaune-orangée.

Solubilité : peu soluble dans l'alcool.

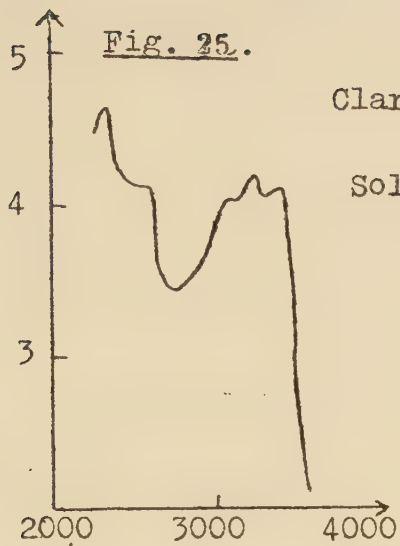
Point de fusion : 81.

Masse moléculaire : 220.

Spectre d'absorption : Figure 25.

Benzanthrène :



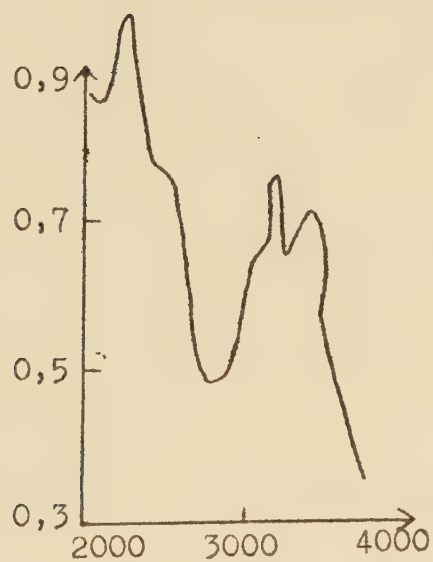


Benzanthrène.

Clar. Ar. Kohlen Wass.

Abb. I30.

Solvant : éthanol 95%.



III - COMPOSES NON IDENTIFIES.

PRODUIT N° 40.

Aspect physique : cristaux jaune-bruns formant une masse visqueuse, et à moitié fondue à la température ordinaire.

Solubilité : peu soluble dans les solvants organiques, sauf l'acétone.

Point de fusion : 32°

Masse moléculaire : 259.

Analyse élémentaire : C = 85,4 % ; H = 13,8.

Formule moléculaire : $C_{18}H_{38}$ ou $C_{19}H_{40}$.

Quantité obtenue : 0,23 g.

PRODUIT N° 52.

Aspect physique : cristaux rouge brique.

Solubilité : soluble dans l'alcool à chaud, très peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'acétone et le sulfure de carbone.

Point de fusion : 206°

Masse moléculaire : 310.

Analyse élémentaire : C = 75,2 % ; H = 6,1 ; N = 13,3 ; O = 5,2.

Formule moléculaire : $C_{19}H_{19}ON_3$?

Quantité obtenue : 2,12 g.

PRODUIT N° 55.

Aspect physique : cristaux rouge-bruns

Solubilité : très soluble dans l'alcool et l'acétone.

Point de fusion : 133°

Masse moléculaire : ?

Analyse élémentaire : C = 66,5 % ; H = 5,4 ; O = 28,0.

Quantité obtenue : 0,04 g.

PRODUIT N° 61.

Aspect physique : cristaux noirs, brillants.

Point de fusion : 116°

Masse moléculaire : 211.

Analyse élémentaire : C = 82,6 % ; H = 4,8 ; O = 12,6.

Quantité obtenue : 0,12 g.

PRODUIT N° 62.

Aspect physique : cristaux rouge-bruns

Point de fusion : 194°

Masse moléculaire : 241.

Analyse élémentaire : C = 78 % ; H = 6,3 ; O = 15,7.

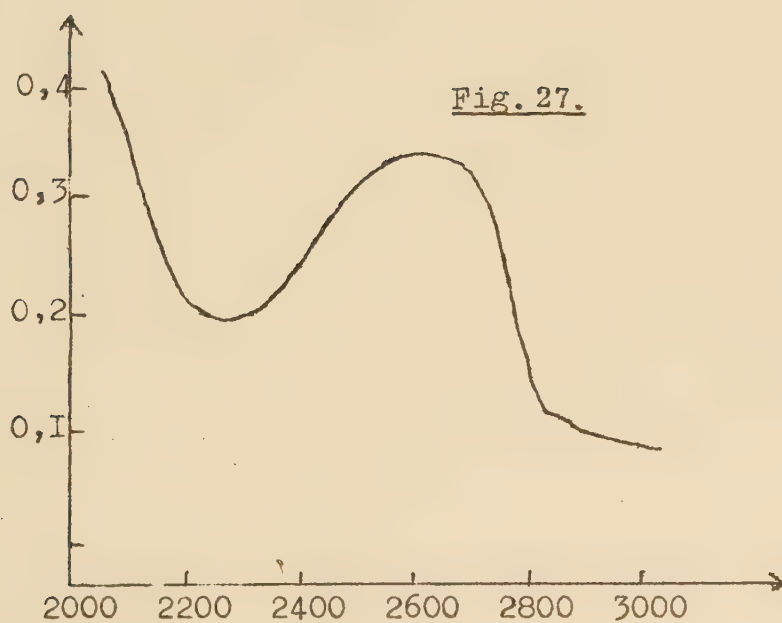
Quantité obtenue : 0,08 g.

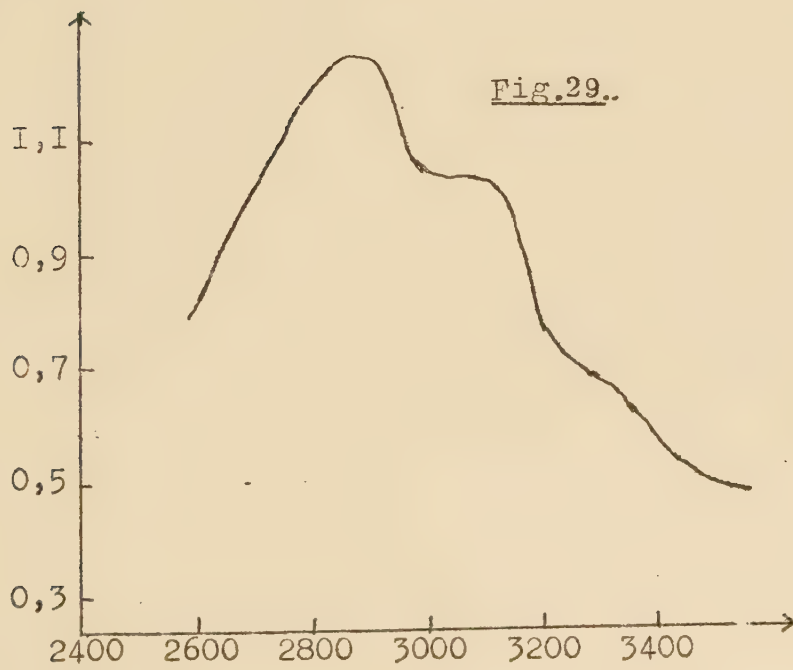
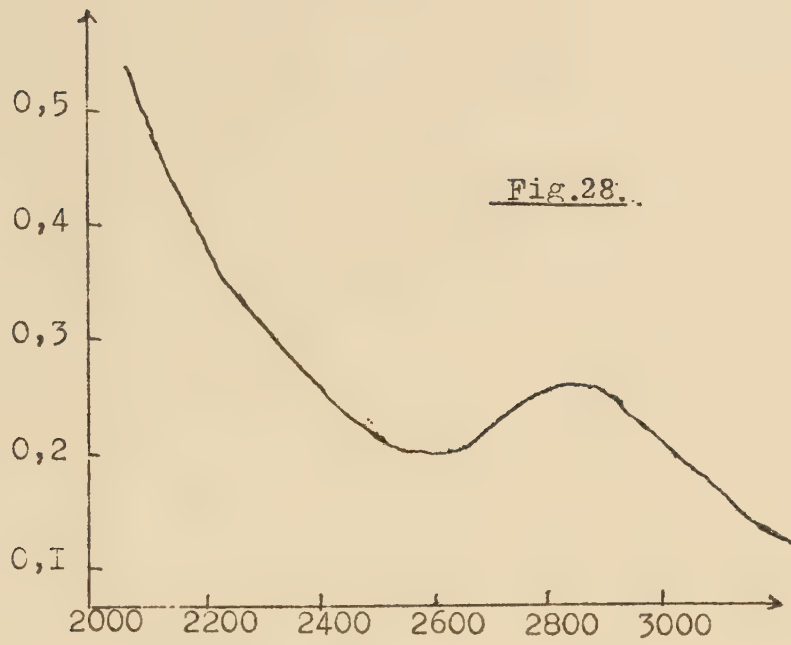
Nous donnons enfin les spectres d'absorption de la plupart des autres composés isolés à l'état pur, mais en très faible quantité, spectres qui pourront servir ultérieurement à les reconnaître s'ils se retrouvent en quantité plus importante dans une autre fraction du brai.

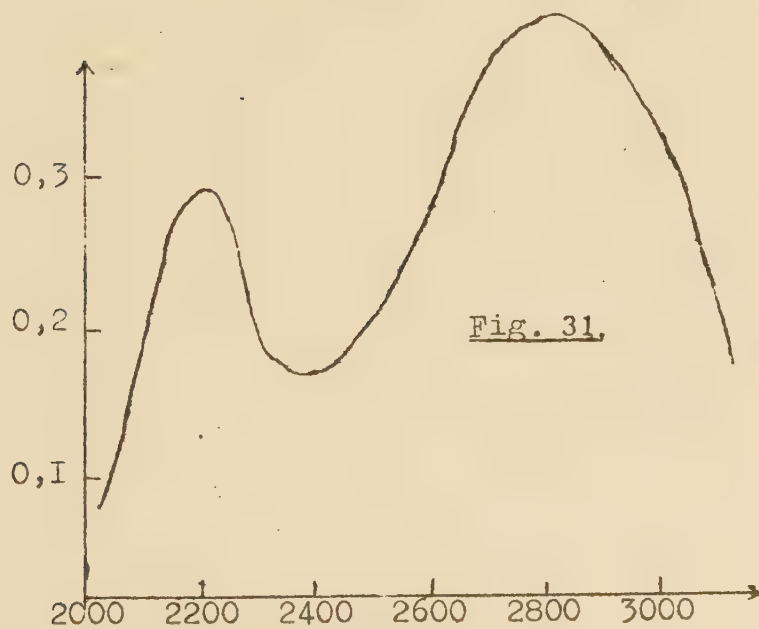
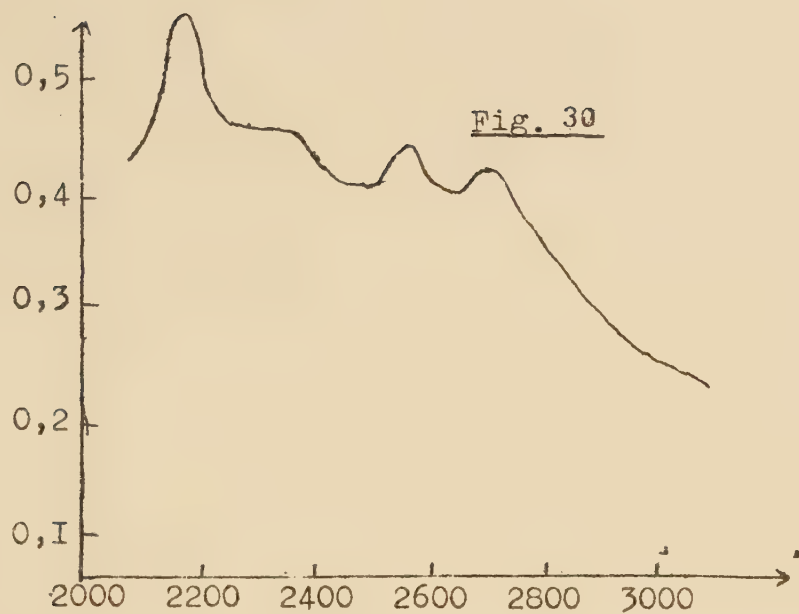
Ce sont les composés repérés sous les numéros :

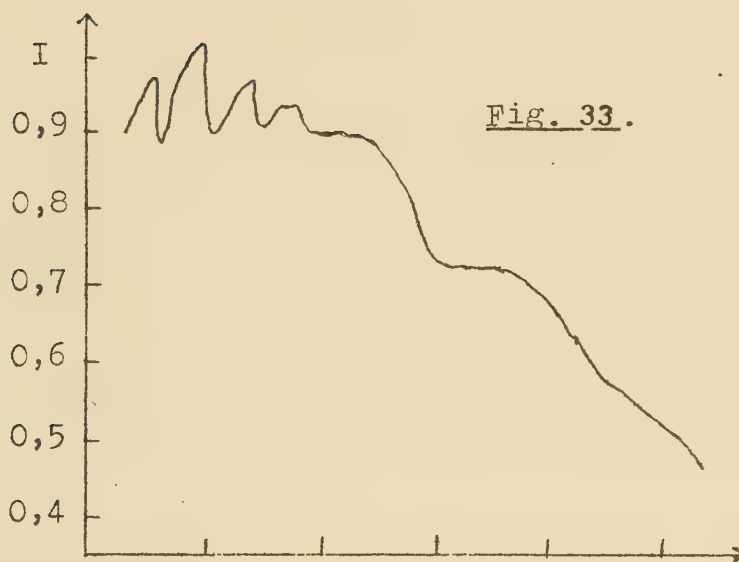
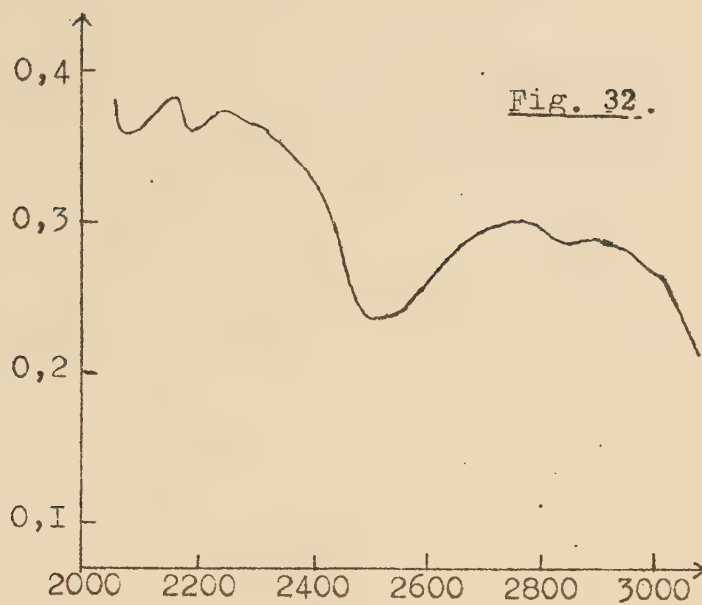
5 - 6 - 7 - 9 - 11 - 15 - 16 - 18 - 19 - 21 - 24 - 27 - 31 - 33, et les figures sont numérotées de la façon suivante :

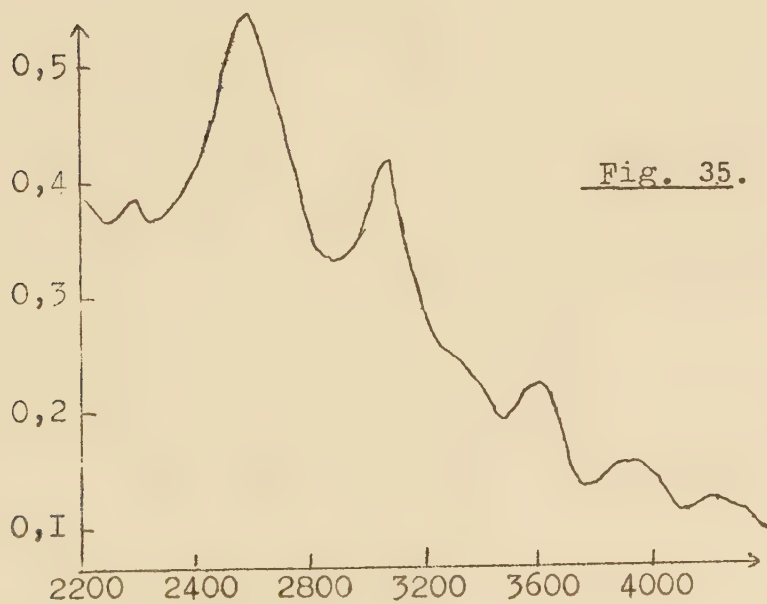
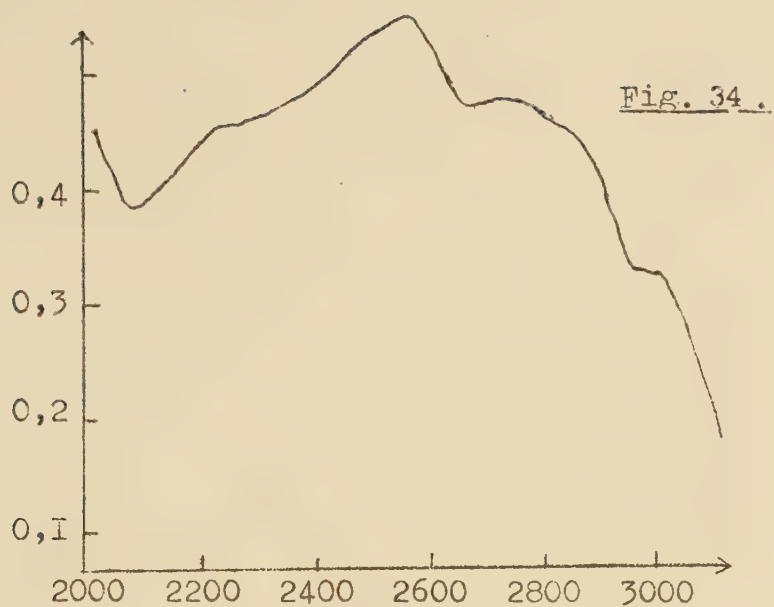
<u>Produit N°</u>	<u>Figure</u>
5	26
6	27
7	28
9	29
11	30
15	31
16	32
18	33
19	34
21	35
24	36
27	37
31	38
33	39

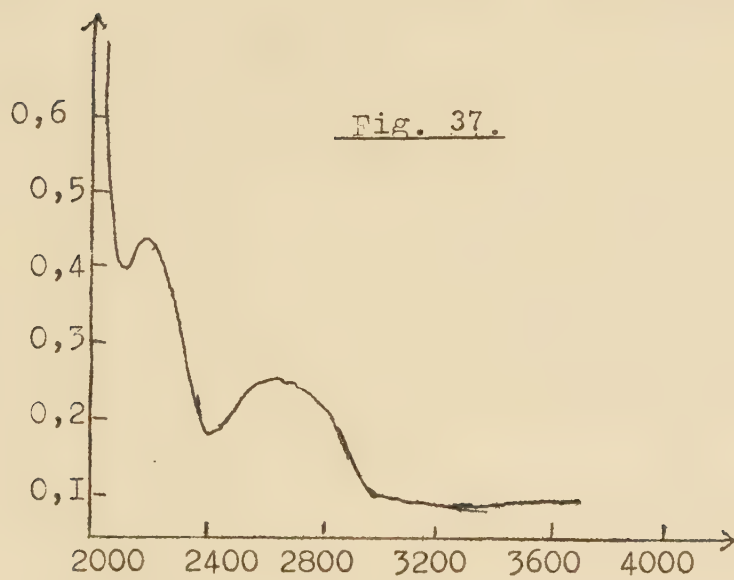
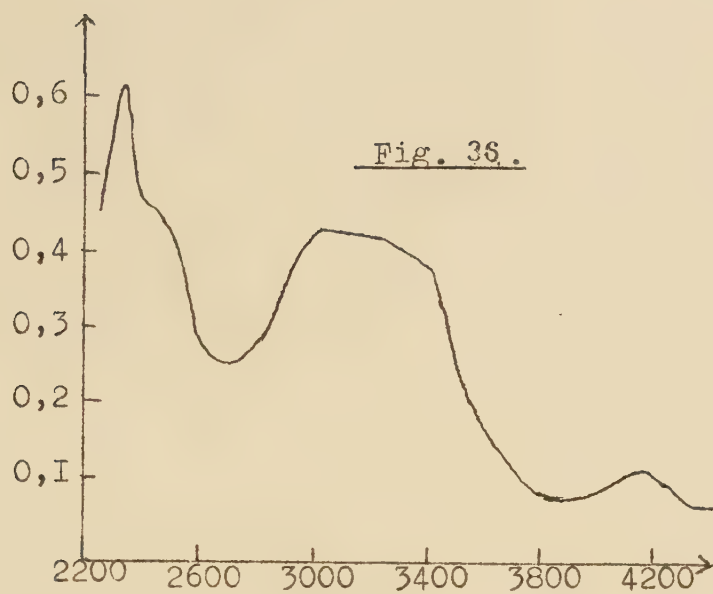


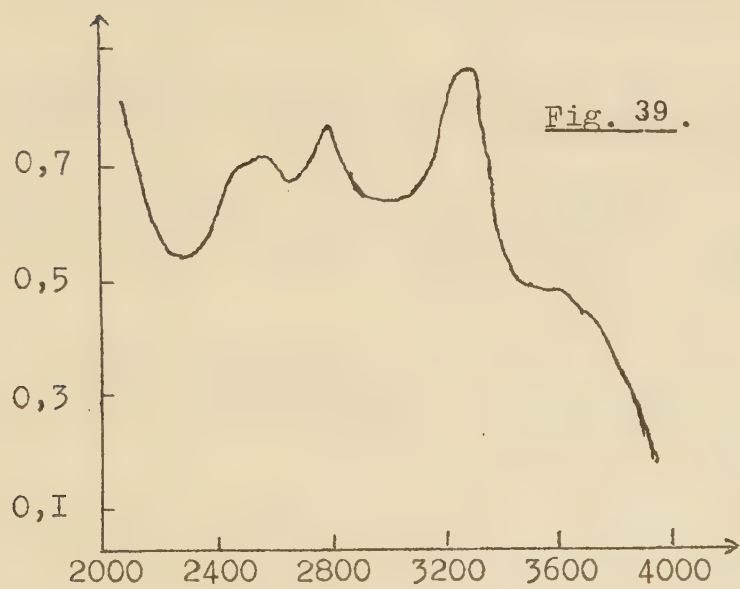
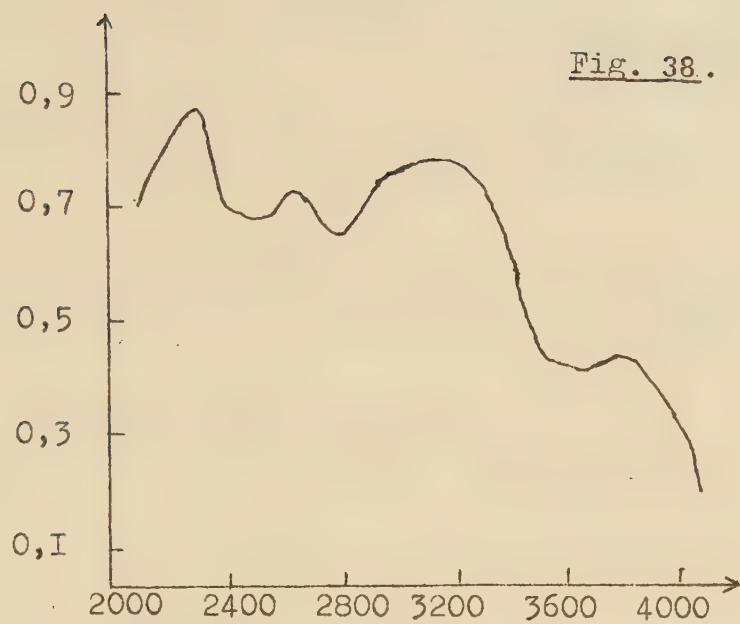












IV. - CONCLUSIONS.

Quantitativement le poids total des produits que nous avons obtenu est de l'ordre de 8 à 9 grammes, cette estimation ne tenant pas compte des nombreux composés obtenus à l'état de traces. Cette estimation ne tient pas compte non plus du produit 53 qui s'est révélé être la diphenylthiourée et qui résulte vraisemblablement d'une réaction d'addition entre les solvants utilisés.

Or, la fraction que nous avons analysée correspondait approximativement à 10 % du brai initialement traité, soit 10 grammes.

La différence entre ces deux poids s'explique aisément par les pertes de produits au cours des différents traitements et par le fait que nous avons abandonné en cours d'analyse de nombreuses fractions très petites et encore impures.

Parmi les produits identifiés, le chrysène, le fluorène, le tétraphène, l'anthraquinone, le brazan, le pyrène, le fluoranthène et le benzanthrène avaient déjà été signalés dans la littérature comme constituants du brai de houille.

Le 9-10 dihydroanthracène, le diphenylène oxyde, le 3 méthyl-carbazole, le 5-6 dihydroxyhydrindène et la phénanthridone avaient également déjà été reconnus dans le goudron de houille.

Par contre, les autres produits identifiés n'avaient pas encore été signalés, à notre connaissance, comme constituant du brai.

Il est à remarquer que la fraction du brai la plus soluble qui a fait l'objet de nos recherches comporte pas mal de produits renfermant de l'oxygène, quelques produits renfermant de l'azote et un seul produit douteux renfermant du soufre.

Le nombre des carbures obtenus est assez faible et beaucoup sont apparus à l'état de traces, mais cela n'a rien de surprenant étant donné le choix du solvant initial.

CONCLUSIONS GENERALES.

Si le goudron de houille a été l'objet d'investigations extrêmement poussées, qui ont abouti à l'identification d'un nombre de composés chimiques très élevé, de l'ordre de plusieurs centaines, il faut bien reconnaître que le brai qui constitue un résidu important de la distillation du goudron, a été jusqu'à ces toutes dernières années plutôt laissé dans l'ombre et aucune étude systématique de ce produit complexe n'a été entreprise.

Les raisons de ce manque d'enthousiasme des chercheurs dans ce domaine sont de deux ordres : la complexité du produit d'une part et les difficultés de traitement dans les conditions habituelles, d'autre part, qui entraînent l'utilisation de méthode physico-chimiques assez délicates.

La mise au point de la méthode d'analyse chromatographique qui est relativement récente, avait déjà conduit à des résultats partiels intéressants.

C'est l'utilisation systématique et réitérée de cette méthode, combinée au fractionnement par des solvants convenablement choisis, qui nous a permis de pousser à fond l'analyse de la fraction du brai la plus soluble, en opérant dans des conditions telles que des modifications éventuelles des composés en solution soient limitées au minimum.

Dans un premier chapitre de notre travail, nous avons dressé le bilan des recherches antérieures sur les brais, recherches assez fragmentaires, essentiellement axées sur une séparation arbitraire du brai en différentes fractions à l'aide de solvants ou par distillation fractionnée suivie de traitements chimiques plus ou moins énergiques.

Ces recherches ont généralement abouti à l'identification de carbures cycliques assez complexes.

Le deuxième chapitre, a été consacré à la description du mode opératoire de mise en solution du brai et à la préparation d'une solution assez simple pour pouvoir être soumise à l'analyse chromatographique.

Nous avons décrit, dans un troisième chapitre relativement étendu, l'application de cette méthode d'analyse et groupé dans cinq tableaux représentatifs l'ensemble de notre technique de séparation conduisant à l'obtention finale d'individualités chimiques pures à partir du dixième environ du poids de brai traité au départ.

Le quatrième chapitre concerne les méthodes analytiques appliquées à ces corps purs qui nous ont permis d'en faire l'identification dans pas mal de cas.

Les résultats de cette identification sont contenus dans un dernier chapitre avec l'ensemble des spectres d'absorption dans l'ultra-violet et le visible pour la plupart des composés identifiés ou non.

L'examen de l'ensemble des composés identifiés conduit à observer que les molécules contenant de l'oxygène sont en très grand nombre, oxygène le plus souvent inclus dans une fonction -OH, -COOH ou -CO, quelquefois inséré dans un cycle carboné. Toutefois, l'ensemble de ces composés oxygénés ne représente quantitativement que 2 % environ du brai initial. Quatre carbures cycliques seulement ont été isolés en quantités assez importantes : le chrysène, le fluorène, le pyrène et le xanthène. Les autres carbures isolés sont à l'état de traces. L'ordre d'obtention des divers composés cristallisés au cours des différentes chromatographies n'est pas en liaison directe avec la présence d'une fonction chimique déterminée.

Une autre remarque importante mérite d'être faite : parmi les composés isolés dans la fraction étudiée, considérée comme la plus soluble, un certain nombre d'entre eux sont pratiquement insolubles dans l'éther, cas notamment des carbures ; d'autres sont solubles dans l'eau, cas de certains composés phénoliques. Or l'éther est le solvant initial, qui a été utilisé, et le brai est pratiquement insoluble dans l'eau.

On doit donc admettre que les propriétés du mélange complexe constitué par le brai sont notablement différentes de celles de ses constituants, pris isolément. L'addition d'un solvant assez médiocre à un tel mélange serait susceptible de modifier profondément la solubilité partielle de chaque constituant, d'autant plus que sa proportion relative est plus ou moins importante.

Nous devons enfin faire un certain nombre de réserves sur la présence effective dans le brai initial des individualités chimiques obtenues.

En effet, il n'est pas impossible, malgré les précautions prises pour éviter les phénomènes d'oxydation et de dégradation, que certains produits obtenus résultent d'une transformation de constituants très fragiles, ne serait-ce qu'au contact des adsorbants ou par réaction avec les solvants et éluants successifs.

De même la quantité totale importante des différents solvants utilisés jusqu'à l'ultime fractionnement a pu amener un enrichissement progressif des impuretés contenues dans ces solvants, impuretés pouvant donner naissance, à différents stades de l'analyse, à des combinaisons chimiques supplémentaires.

A ces réserves près, nous nous permettons cependant de penser que la méthode de fractionnement que nous avons mise en œuvre est probablement l'une de celles qui doit permettre d'identifier, avec quelque certitude, les constituants d'un brai. Appliquée par nous, dans ce travail, aux fractions les plus solubles comportant des espèces chimiques de structure chimique encore relativement simple, il est vraisemblable qu'elle puisse être étendue aux fractions moins solubles comportant des composés plus lourds. Dans la mesure où ces composés pourront être isolés à l'état pur et cristallisé grâce à cette technique féconde de la chromatographie (étendue éventuellement à l'emploi de la méthode de chromatographie gazeuse), nous sommes en droit d'espérer que l'identification des structures les plus complexes sera toujours possible..... à condition d'y consacrer beaucoup de temps et une très grande patience.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) B. SIMEK, J. LUDMILLA et J. HELM, Milt. Kohlenforschungsinst Prog. 3, 62-83 (1937)
Sbornik Masarykovy Akad. Prace, 11, 102-118 (1937).
- (2) H. SACK et J. J. TRILLAT, Comptes-rendus, 224, 1502-4 (1947).
- (3) H. SACK, Comptes-rendus, 224, 932-4 (1947).
- (4) H. E. BLAYDEN, J. GIBSON et H. RILEY, "Nature moléculaire des bitumes de charbon à coke" Inst. Fuel Wartime. Bull. Fevr. 1945, p. 117-29.
- (5) P. de PONCINS, "La Chimie des macromolécules. Application à l'étude de la composition chimique de houille, coke, résines".
Compt. rend. Congrès Ind. Gaz, LYON, 66, 590-6 (1949).
- (6) F. J. NELLENSTEYN, Teer und Bitumen 31, p. 309 (1933).
- (7) E. J. DICKINSON, "Composition du goudron routier". J. Soc. Chem. Ind. 64, 121-30 (1945).
- (8) R. P. BADENHORST et G. W. PEROLD, "Fonction des composants du brai de houille par rapport à son état visqueux et à structure colloïdale". J. Applied Chem. (Londres) 7, 32-8 (1957).
- (9) G. MARTINENGHI, Olii. Min. 31, 1-7 (1937).
- (10) H. PORSCHE, C. A. 34, 7089³ (1943).
- (11) A. SHTANDEL, J. Applied. Chem. (U.S.S.R.) 19, 1169-72 (1946).
- (12) H. BRUCKNER et C. HUBER, Gas u. Wasserfach, 91, 104-7 (1950)
- (13) H. MALLISON, Goudron pour routes 4, 10 (1957).
- (14) H. MALLISON, Bitumen, Teer, Asphalt, Peche, 1, 313-17 (1950).
- (15) H. MALLISON, Brennstoff. Chemie, 33, 172-76 (1952).
- (16) F. HUGHES, Chimie et Industrie 66, 62-66 (1951).
- (17) G. T. MORGAN, J. G. MITCHELL, High Ways and bridges (1935)
- (18) K. KRENKLER, Bitumen, Terre, Asphalt, Peche 9-10, (1950).
- (19) E. S. DICKINSON et NICHOLAS, J. Soc. of Chem. Ind. 64, 121 (1945)
- (20) K. KRENKLER et JANTZEN E., Bitumen, Terre, Asphalt, Peche, 2, 59-63 (1951).
- (21) L. J. WOOD, G. PHILIPS, J. Appl. Chem. (Londres) 5, 326-38 (1955)
- (22) E. J. GREENHOW et SMITH, Fuel, 37, 354-358 (1955).
- (23) J. W. COOK, C. HEWETT et HIEGER, J. Chem. Soc. (Londres) (1933)
p. 395-405.
- (24) A. WINTERSTEIN, X° Congr. Intern. Quim. pura aplicada 4, 411-13 (1934)

- (25) A. WINTERSTEIN et K. SCHÖN, *Naturwissenschaften*, 22; 237-8 (1934)
 - (26) O. KRUBER, *Ber.* 70 B, 1556-64 (1937).
 - (27) O. KRUBER, *Ber.* 72 B, 771-2 (1939).
 - (28) O. KRUBER et L. RAPPEN, *Ber.* 73 B, 1184-6 (1940).
 - (29) O. KRUBER et OBERKOBUSCH, *Chem. Ber.* 85, 433-6 (1952).
 - (30) O. KRUBER et GRIGOLEIT, *Ber.* 87, 1895-1905 (1954).
 - (31) P. KARPUKHIN et L. SLOMINSKI, *Coke and Chem. (U.S.S.R.)* 10,
41-4 (1938).
 - (32) P. KARPUKHIN et C. TSYPKINA, *J. Appl. Chem.* 21, 295-9 (1948).
 - (33) H. WIELAND et W. MÜLLER, *Ann.* 564, 199-207 (1949).
 - (34) S. KIKHAVA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 54, 631-3 (1951).
 - (35) GORDON O'DONNELL, *Shell Development Co. ; Emeryville, Calif.*
 - (36) K. RAST, *Quantitative Organische mikroanalyse*, p. 285.
-

TABLE des MATIERES.

	<u>Page :</u>
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I.</u>	
BILAN DES RECHERCHES ANTERIEURES EFFECTUEES SUR LES BRAIS	3
I - RECHERCHES SUR LA STRUCTURE DU BRAI	3
II - EXTRACTION PAR LES SOLVANTS DES COMPOSES DU BRAI	4
III - INDIVIDUALITES CHIMIQUES ISOLEES DU BRAI	5
IV - CONCLUSIONS	6
<u>CHAPITRE II.</u>	
PREFRACTIONNEMENT DU BRAI POUR EN ISOLER LA FRACTION LA PLUS SOLUBLE.....	9
I - RECHERCHE DU SOLVANT	9
A. - Caractéristiques du brai étudié	9
B. - Essais de dissolution	9
1) Essais avec l'alcool éthylique	10
2) Essais avec l'éther sulfurique	10
II - FRACTIONNEMENT DE L'EXTRAIT ETHERE	11
III - PREPARATION DE LA SOLUTION S	12
<u>CHAPITRE III.</u>	
ANALYSE D'UNE PARTIE DE LA SOLUTION S	13
I - PRINCIPE DE LA METHODE DE SEPARATION	13
II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	13
A. - Adsorbants	14
B. - Solvants et Eluants	14
C. - Colonnes chromatographiques	14
D. - Remplissage des colonnes	14
E. - Chromatographie liquide	15

III - FRACTIONNEMENTS SUCCESSIFS	15
A. - Premier fractionnement : Tableau n° 1	15
1) Essai de précipitation fractionnée	16
2) Fractionnement par un mélange de solvants ...	16
B. - Deuxième fractionnement : Tableau n° 2	18
1) Contrôle de l'avancement du fractionnement...	18
2) Purification ultime des composés obtenus	18
3) Explication du tableau n° 2	20
C. - Troisième fractionnement : Tableau n° 3	24
D. - Quatrième fractionnement : Tableau n° 4	28
E. - Cinquième fractionnement : Tableau n° 5	32

CHAPITRE IV.

IDENTIFICATION DES CORPS PURS OBTENUS	37
I - DETERMINATION DU POINT DE FUSION	38
Tableau de résultats : Tableau n° 6	39
II - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE	39
A. - Appareils utilisés	39
B. - Mode opératoire	40
C. - Résultats	40
III - DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES	40
A. - Principe de la méthode	40
B. - Appareillage utilisé	41
C. - Mode opératoire	41
1) Prise d'essai de la substance	41
2) Lecture du point de fusion	42
3) Calcul de la masse moléculaire	42
D. - Résultats obtenus	42
1) Détermination des constantes cryoscopiques des solvants	42
2) Exemple de détermination	43
3) Tableau des masses moléculaires obtenues : Tableau n° 7	44

	<u>Page :</u>
IV. - ANALYSE ELEMENTAIRE	45
V - AUTRES TESTS ANALYTIQUES	45
1) Réactions colorées	45
2) Combinaisons avec l'acide picrique	46
3) Fluorescence en lumière ultra-violette	46
4) Essai de mélange	46

CHAPITRE V.

LISTES DES COMPOSES ISOLÉS	47
I. - COMPOSES FORMELLEMENT IDENTIFIES	47
II. - COMPOSES IDENTIFIES GRACE A LEUR SPECTRE D'ABSORPTION	92
III. - COMPOSES NON IDENTIFIES	100
IV. - CONCLUSIONS	110
CONCLUSIONS GENERALES	111
BIBLIOGRAPHIE	115
TABLE DES MATIERES	117

DEUXIEME THESE .

Propositions données par la Faculté .

THEORIE DE L'ELECTROLYSE
DE L'ALUMINIUM .

VU :

Les Membres du Jury,

R. PÂRIS

J. CHOPIN

J. C. MERLIN.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 22 Février 1964.

Le Recteur,

Président du Conseil de
l'Université ,

P. LOUIS.

